

IR-SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG VON
BIMETALLISCHEN OSMIUM-KUPFER-KATALYSATOREN

GERALD KUNZMANN

Disbui. München

1987



IR-SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG VON
BIMETALLISCHEN OSMIUM-KUPFER-KATALYSATOREN

D I S S E R T A T I O N

DER

FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND PHARMAZIE

DER

LUDWIG- MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN

VORGELEGT VON

K U N Z M A N N G E R A L D

AUS AUGSBURG

1987

Meiner Familie
meiner Mutter
und
meinem Vater in memoriam.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Knözinger

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 3. 7. 1987

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1981 bis Juli 1985 am Institut für Physikalische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Leitung von Prof. Dr. H. Knözinger durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Knözinger danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sein Interesse am Fortgang der Experimente und die wertvollen Diskussionen.

Für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit danke ich den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt und des Elektronik-Labors für ihre Hilfsbereitschaft.

Außerdem danke ich allen Mitarbeitern des Instituts für Physikalische Chemie für ihre Kollegialität.

Dank gebührt ferner Frau A. Rupp, Frau H. Katsifis und Frau J. Treuheit.

Inhaltsverzeichnis

-----	Seite
1. Einleitung	1
2. Experimentelle Meßmethoden	4
2.1. Infrarotspektroskopie	4
2.1.1. Apparatur	4
2.1.1.1. Tieftemperatur-IR-Meßzelle	8
2.2. Thermische Desorptionsspektroskopie	14
2.2.1. Apparatur	14
2.3. Chemikalien	18
3. γ -Al ₂ O ₃	19
3.1. Einführung	19
3.2. Experimenteller Teil	22
3.2.1. Herstellung der Katalysatoren	22
3.2.2. IR-Spektroskopie	23
3.2.2.1. H ₂ -Behandlung bei 423 K	23
3.2.2.2. H ₂ -Behandlung bei 673 K	24
3.2.2.3. H ₂ -Behandlung bei 773 K	26
3.2.3. TDS-Untersuchungen an γ -Al ₂ O ₃	29
3.2.3.1. TPD von γ -Al ₂ O ₃ /NO ₃ ⁻	29
3.2.3.2. TPD/TPR nach isothermer CO-Adsorption	31
3.2.3.3. TPD/TPR nach isothermer CO ₂ -Adsorption	32
3.3. Diskussion der Ergebnisse	33
3.3.1. Interpretation der IR-Spektren	33
3.4. Zusammenfassung	36
4. Rh/Al ₂ O ₃	37
4.1. Einführung	37
4.2. Experimenteller Teil	40
4.3. Ergebnisse	41
4.3.1. Diskussion der Ergebnisse	44

4.4.	Zusammenfassung	46
5.	Cu/Al ₂ O ₃	47
5.1.	Einführung	47
5.2.	Experimenteller Teil	48
5.2.1.	Herstellung der Katalysatoren	48
5.2.2.	IR-Untersuchungen an 1 CuAl	50
5.2.2.1.	H ₂ -Behandlung bei 423 K	50
5.2.2.2.	H ₂ -Behandlung bei 573 K	53
5.2.2.3.	H ₂ -Behandlung bei 673 K	58
5.2.3.	TDS-Untersuchungen an 1 CuAl	62
5.2.3.1.	TPD des unbehandelten Cu/Al ₂ O ₃	62
5.2.3.2.	TPD nach isothermer CO-Adsorption	65
5.2.3.3.	TPR nach isothermer CO-Adsorption	68
5.3.	Diskussion der Ergebnisse	70
5.3.1.	Adsorptionsmechanismus	70
5.3.2.	Diskussion der IR-Ergebnisse	76
5.3.2.1.	Vakuumreduziertes 1 CuAl	76
5.3.2.2.	Wasserstoffbehandeltes 1 CuAl	79
5.4.	Zusammenfassung	84
6.	Os/Al ₂ O ₃	85
6.1.	Einleitung	85
6.2.	Experimenteller Teil	87
6.2.1.	Herstellung der Katalysatoren	87
6.2.2.	IR-Untersuchungen an 1 OsAl	89
6.2.2.1.	H ₂ -Behandlung bei 373 K	89
6.2.2.2.	H ₂ -Behandlung bei 473 K	89
6.2.2.3.	H ₂ -Behandlung bei 673 K	91
6.2.2.4.	H ₂ -Behandlung bei 773 K	98
6.2.2.4.1.	Präadsorption von Sauerstoff	107
6.2.3.	IR-Untersuchungen an 5 OsAl	110
6.2.3.1.	H ₂ -Behandlung bei 523 K	110

6.2.3.2.	H ₂ -Behandlung bei 773 K	113
6.2.3.2.1.	Präadsorption von Sauerstoff	119
6.2.3.2.2.	Einfluß von Wasserstoff	120
6.2.4.	TDS-Untersuchungen an 1 OsAl	122
6.2.4.1.	TPD/TPR nach isothermer CO-Adsorption	122
6.2.4.2.	TPD/TPR nach isothermer CO ₂ -Adsorption	126
6.2.5.	TDS-Untersuchungen an 5 OsAl	128
6.2.5.1.	TPD/TPR des unbehandelten 5 OsAl	128
6.2.5.2.	TPD/TPR nach isothermer CO-Adsorption	130
6.2.5.3.	TPD/TPR nach isothermer CO ₂ -Adsorption	132
6.3.	Diskussion der Ergebnisse	136
6.3.1.	Adsorptionsmechanismus	136
6.3.2.	Diskussion der IR-Ergebnisse	138
6.3.2.1.	Einfluß der Reduktionstemperatur	138
6.3.2.2.	Verhalten bei tiefen Temperaturen	147
6.3.2.3.	Verhalten bei 300 K	150
6.3.2.4.	Verhalten bei höheren Temperaturen	150
6.3.2.5.	Einfluß von Wasserstoff	156
6.3.3.	Diskussion der TDS-Ergebnisse	158
6.3.3.1.	Temperaturprogrammierte Desorption	158
6.3.3.2.	Temperaturprogrammierte Reduktion	164
6.4	Zusammenfassung	169
7.	OsCu/Al ₂ O ₃	171
7.1.	Einführung	171
7.2.	Experimenteller Teil	172
7.2.1.	Herstellung der Katalysatoren	172
7.2.2.	IR-Untersuchungen an OsCuAl	173
7.2.2.1.	Vorbehandlungstemperatur 310 K	173
7.2.2.2.	Vorbehandlungstemperatur 373 K	173
7.2.2.3.	Vorbehandlungstemperatur 473 K	176
7.2.2.4.	Vorbehandlungstemperatur 573 K	178
7.2.2.5.	Vorbehandlungstemperatur 673 K	180

7.2.2.5.1.	Präadsorption von Sauerstoff	185
7.2.2.5.2.	Koadsorption von Sauerstoff	188
7.2.2.6.	Vorbehandlungstemperatur 773 K	190
7.2.2.6.1.	CO ₂ -Adsorption	192
7.2.3.	TDS-Untersuchungen an OsCuAl	193
7.2.3.1.	TPD des unbehandelten OsCuAl	193
7.2.3.2.	TPD/TPR nach isothermer CO-Adsorption	195
7.2.3.3.	TPR nach isothermer CO ₂ -Adsorption	199
7.3.	Diskussion der Ergebnisse	200
7.3.1.	Adsorptionsmechanismus	200
7.3.2.	Diskussion der IR-Ergebnisse	202
7.3.2.1.	Einfluß der Vorbehandlungstemperatur	202
7.3.2.1.1.	Vakuumbehandeltes OsCuAl	203
7.3.2.1.2.	Wasserstoffreduziertes OsCuAl	204
7.3.2.2.	Verhalten bei tiefen Temperaturen	211
7.3.2.3.	Verhalten gegenüber CO	212
7.3.3.	Diskussion der TDS-Ergebnisse	217
7.4.	Zusammenfassung	221
8.	Zusammenstellung der wichtigsten Ergebnisse	223
9.	Literaturverzeichnis	227

1. Einführung

Metalle der VIII-Nebengruppe vermögen eine Vielzahl chemischer Reaktionen zu katalysieren /1/. Sie finden u.a. Verwendung bei Hydrierungs- /1-3/, Dehydrierungs- /4/, Isomerisierungs- /5/, Oxidations- /6,7/ und Crackprozessen /8/.

Von großer technischer Bedeutung ist vor allem die Fischer-Tropsch-Synthese /8-12/. Darunter versteht man die Umsetzung von Synthesegas ($\text{CO} + n\text{H}_2$) in ein Gemisch aus überwiegend geradkettigen Alkanen und Olefinen mit geringen Anteilen an Oxidationsprodukten. Die katalytische Hydrierung von Kohlenmonoxid zu Methan kann als einfachstes Beispiel einer Kohlenwasserstoffsynthese betrachtet werden.

In vielen Fällen werden die Elemente nicht als reine Metalle in Form von Pulvern, Blechen oder Netzen eingesetzt, sondern auf anorganische Träger fixiert. Der Einsatz von geträgerten Metallkatalysatoren hat praktische Vorteile.

Eine hohe katalytische Aktivität läßt sich durch eine große Katalysatoroberfläche erzielen. Da es in den meisten Fällen schwierig ist, die Katalysatoren selbst mit einer ausreichend großen Oberfläche zu produzieren, werden diese auf einen Träger aufgebracht. Durch eine geeignete Wahl der Präparationsbedingungen kann eine hohe Metалldispersion erzielt werden. Dies führt vor allem bei den teuren Metallen, wegen eines günstigeren Verhältnisses von Oberfläche zum Volumen zu einer bedeutenden Kosteneinsparung.

Zudem besitzen geträgerte Metallkatalysatoren im allgemeinen eine bessere mechanische Stabilität, und sie sind weniger anfällig in Bezug auf eine auftretende Desaktivierung, was sich günstig auf die Standzeit auswirkt.



Neben der Aktivität spielt vor allem die Selektivität bei der Beurteilung eines Katalysators eine entscheidende Rolle. Zur Steuerung der Selektivität stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. So kann die gewünschte Reaktion durch die Wahl eines geeigneten Trägers, der Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Konzentration und Reaktionszeit oder der Dispersion des des Katalysators begünstigt werden.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von Metalllegierungen /1,13-16/. Wie groß der Einfluß eines katalytisch inaktiven Metalls auf ein aktives sein kann, belegen die Legierungen zwischen den Elementen der VIII-Nebengruppe und den Ib-Elementen /13-20/. Untersuchungen am System Cu/Ni zeigen, daß Kupfer die Aktivität für die Äthanhydrogenolyse stark erniedrigt, während die Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzol nur geringfügig beeinflußt wird /16,20/.

Bereits ein Gehalt von 5 atm% Kupfer genügt, um die Hydrogenolyseaktivität um mehr als 3 Zehnerpotenzen zu erniedrigen. In der Abbildung 1 ist der Zusammenhang zwischen der Aktivität und dem Kupfergehalt wiedergegeben. Dieses Verhalten ist aber nicht auf das System Cu/Ni beschränkt, sondern tritt auch bei bimetalischen Systemen wie Os/Cu, Ru/Cu und Ru/Au auf /21-32/. Die letzteren unterscheiden sich gegenüber Ni/Cu darin, daß die reinen Metalle nicht mischbar sind /33/.

Die von Sinfelt an SiO₂ geträgerten Os/Cu bzw. Ru/Cu Proben durchgeführten Chemisorptions- (CO, H₂) bzw. katalytischen Messungen /25-30/ zeigen eine ausgeprägte Wechselwirkung der Metallkomponenten auf der Trägeroberfläche. Von Sinfelt wird für diese Systeme die Bezeichnung "bimetallische Cluster" vorgeschlagen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, diese Wechselwirkung, mit CO als Sondenmolekül, mit Hilfe der vergleichen-

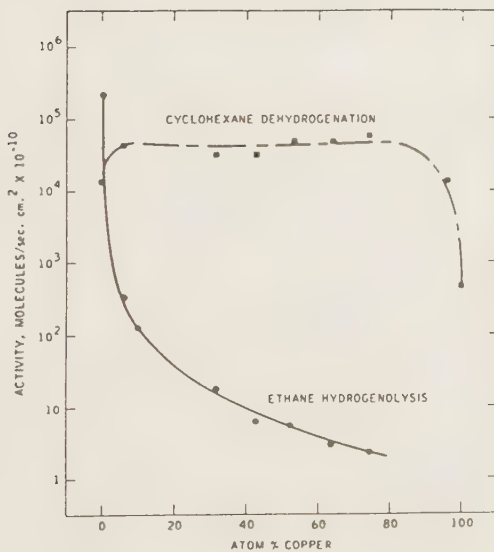


Abb. 1. Aktivität von Ni/Cu-Katalysatoren bei der Hydrogenolyse von Äthan zu Methan und der Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzol in Abhängigkeit vom Cu Gehalt /16/.

den IR-Spektroskopie nachzuweisen. Aus diesem Grund wurden alle Messungen sowohl am reinen Träger als auch an den monometallischen Proben durchgeführt. Um Reaktionen des CO mit den Proben unterhalb von 273 K zu erfassen, wurde zusätzlich eine Tieftemperaturmeßzelle entwickelt, die IR-Messungen bis 77 K ermöglicht.

Ergänzende Aussagen über das Adsorptionsverhalten von CO lieferte die thermische Desorptionsspektroskopie. Mit der verwendeten Apparatur waren Temperaturen bis 773 K erreichbar.

2. Experimentelle Meßmethoden

Zur Charakterisierung der zu untersuchenden Systeme wurden die Infrarot- und die thermische Desorptionsspektroskopie eingesetzt.

2. 1. Infrarotspektroskopie (IR)

Die Infrarotspektroskopie zählt heute bereits zu den klassischen Spektroskopiemethoden. Sie ist eine wichtige Meßmethode zur Identifizierung von Molekülen bzw. Atomgruppen und zur Strukturaufklärung. Die Phänomene wie Reflexion und Streuung, die bei der Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit pulvrigen Proben auftreten, können unter bestimmten Voraussetzungen weitgehend reduziert werden. Eine Voraussetzung ist, die Menge des Adsorbens gering, die Konzentration des Adsorbats dagegen hoch zu halten. Besonders geeignet sind Adsorbentien mit einer großen spezifischen Oberfläche. In vielen Fällen ist es zudem günstig, wenn bei den IR-Messungen die Temperatur der zu messenden Probe variiert werden kann.

2. 1. 1. Apparatur

Die Spektren wurden mit einem Infrarotspektrometer Typ 580 B der Firma Perkin-Elmer aufgezeichnet. Als Energiequelle dien-

te eine Oppermann Quelle, als Strahlungsempfänger ein Vakuumthermoelement mit CsI Linse. Die spektrale Spaltbreite betrug ca. 3 cm^{-1} bei 2000 cm^{-1} .

Die Messungen an der 5 Gew.% Os/Al₂O₃ Probe wurden an einem Infrarotspektrometer Typ 225, ebenfalls von Perkin Elmer, durchgeführt. Die spektrale Spaltbreite im Bereich zwischen 2500 cm^{-1} und 2000 cm^{-1} betrug gleichfalls 3 cm^{-1} .

Nachstehendes Blockschaltbild (Abb. 2.1.) gibt einen kurzen Überblick über den Aufbau des Meßstandes. Der Pumpstand besteht aus einer Drehschieberpumpe (I) der Firma Leybold-Heraeus, Trivac Typ D2A mit einem erreichbaren Enddruck von $2,5 \times 10^{-4} \text{ mbar}$ und einer Öldiffusionspumpe (II), ebenfalls von Leybold-Heraeus, Typ PD 40 mit einem maximalen Enddruck von 10^{-6} mbar . Das Saugvermögen der Öldiffusionspumpe bei 10^{-3} mbar betrug 25 lsec^{-1} . Mit dem on-off Ventil (III) läßt sich der Pumpstand vom restlichen System abtrennen. Eine weitere Baueinheit bildet die "Gasversorgungseinheit", die mit Hilfe eines Feinregulierventiles (IV) abgesperrt werden kann. Hier befinden sich drei Anschlüsse für Gasflaschen (V), wobei jede über ein Nadelventil separat zu regulieren ist.

Für die Druckmessung sind zwei Anschlüsse (VI) vorgesehen. Sie erfolgte mit einem Membranmanometer von MKS Baratron, der Serie PDR. Die beiden verwendeten Meßköpfe vom Typ 221 A umfaßten einen Meßbereich von 10^{-3} bis 10 bzw. 10^{-2} bis 100 Torr.

Mit dem Absperrventil (VII) kann die eigentliche Meßkammer (VIII) vom System abgetrennt werden. Die Pfeile deuten den Strahlengang an.

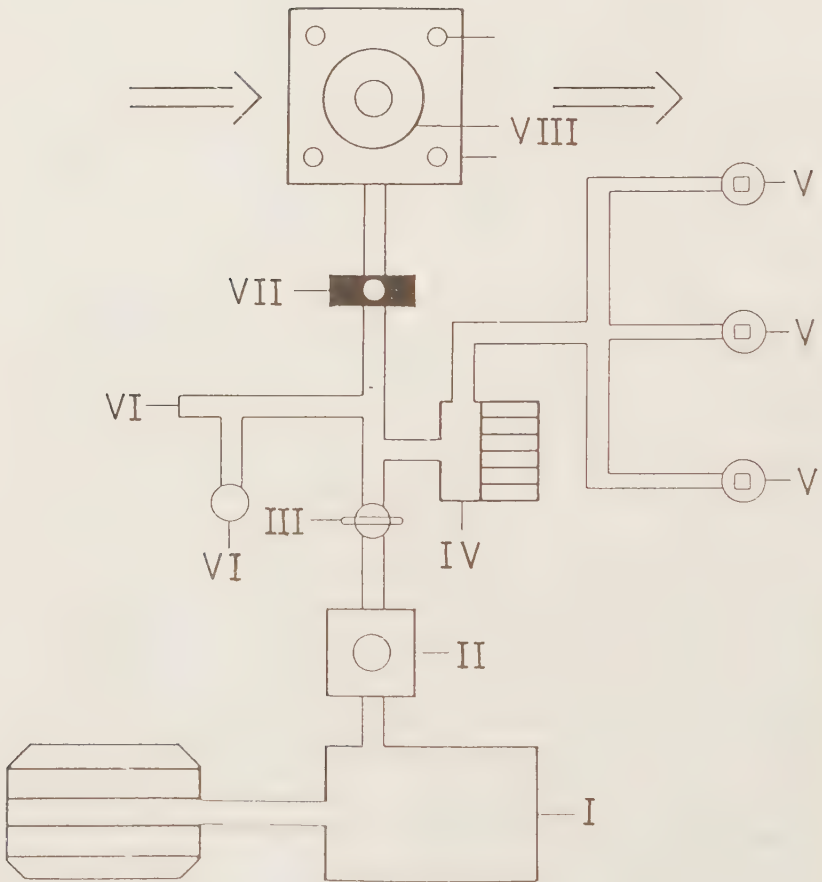


Abb. 2.1. Blockschaltbild des IR-Meßstandes.

I = Drehschieberpumpe, II = Öldiffusionspumpe, III = on-off Ventil, IV = Feinregulierventil, V = Anschluß für Gasflasche, VI = Anschluß zur Druckmessung, VII = Absperrventil, VIII = Meßkammer.

Die eigentliche Meßzelle besteht aus einem heizbaren Teil, dem sogenannten IR-Turm und einer Tieftemperatur-Kammer. Der Aufbau und die Funktionsweise des IR-Turms sind in der Literatur beschrieben /34-36,51/. Zur Durchführung der Experimente sind dabei geringfügige Änderungen vorgenommen worden. Die Regelung des Ofens erfolgt mit einem "Temperatur-Programmer", der konstante Aufheizgeschwindigkeiten zwischen $0,2 \text{ Kmin}^{-1}$ bis 100 Kmin^{-1} gewährleistet. Die Aufheizrate betrug bei allen Experimenten 10 Kmin^{-1} .

Eine mögliche Fehlerquelle bei der ursprünglichen Konstruktion bestand darin, daß nicht mit strömenden Gasen gearbeitet werden konnte. Die Reduktion der Proben erforderte einen mehrmaligen Wechsel des Wasserstoffs. Dabei war nicht ausgeschlossen, daß entstandenes Wasser beim Abpumpen erneut auf den Probe gelangen und mit der Oberfläche reagieren konnte. Zur Vermeidung dieses Fehlers wurde am oberen Ende des IR-Turmes ein Young-Hahn angebracht. Einschließlich dieser Maßnahme kann ein Druck von 10^{-4} Torr in der Meßzelle erreicht werden.

Mit Hilfe eines nachgeschalteten Strömungsmessers ist es möglich, die Strömungsgeschwindigkeit von Gasen zu überwachen. Die Einstellung des Gasdurchflusses erfolgt über das Feinreguliertventil (IV). Die Gasdurchflußmenge betrug, soweit nicht anders angegeben, $50 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$.

Um das Kondensieren von Wasser an der Glasoberfläche innerhalb des Glassturmes auszuschließen, wurde dieser mit einem selbstklebenden Heizband umwickelt und mit einem Regeltrafo auf einer konstanten Temperatur von 360 K gehalten.

2. 1. 1. 1. Tieftemperatur-IR-Meßzelle

Untersuchungen an geträgerten Rhodiumkatalysatoren haben gezeigt, daß metallisches Rhodium in Gegenwart von CO bereits bei Temperaturen unterhalb von 300 K zu Rh^{1+} oxidiert wird (s. Abschnitt 3.1.). Da ein ähnliches Verhalten des Osmiums in den zu untersuchenden Katalysatoren nicht auszuschließen war, mußte eine IR-Meßzelle konstruiert werden, die Messungen bei Temperaturen unterhalb von 300 K ermöglicht.

In der Literatur sind verschiedene Tieftemperaturmeßzellen beschrieben /37-42/. Die Palette reicht von einfachen Ausführungen bis zu UHV geeigneten Konstruktionen /43/. Bei der verwendeten Meßzelle handelt es sich um eine Eigenkonstruktion.

Die Tieftemperaturkammer ist aus einem massiven Kupferblock (79 x 55 x 75 mm) gearbeitet worden (Abb. 2.2., und 2.3.). Parallel zu den Kanten wurden im Abstand von 10 mm Kanäle mit einem Durchmesser von 5 mm gebohrt. Bis auf zwei wurden sämtliche Öffnungen wieder mit Hartlot verschlossen, wodurch innerhalb des Kupferblocks ein miteinander verbundenes Kanalsystem entsteht (Abb. 2.2.). Über zwei Schlauchanschlüsse, die an der Oberseite auf die beiden verbleibenden Öffnungen angesetzt sind, läßt sich flüssiger Stickstoff (auch andere Kühlflüssigkeit möglich) durch die Meßkammer leiten. Die Anordnung der Kanäle im Kupferblock gewährleistet eine erreichbare Temperatur von 80 K.

Zur Aufnahme des evakuierbaren "Einsatzes A" befinden sich zwei Bohrungen mit einem Durchmesser von 38 mm und einer Tiefe von 21 mm in Richtung des IR-Strahls an den Seiten der

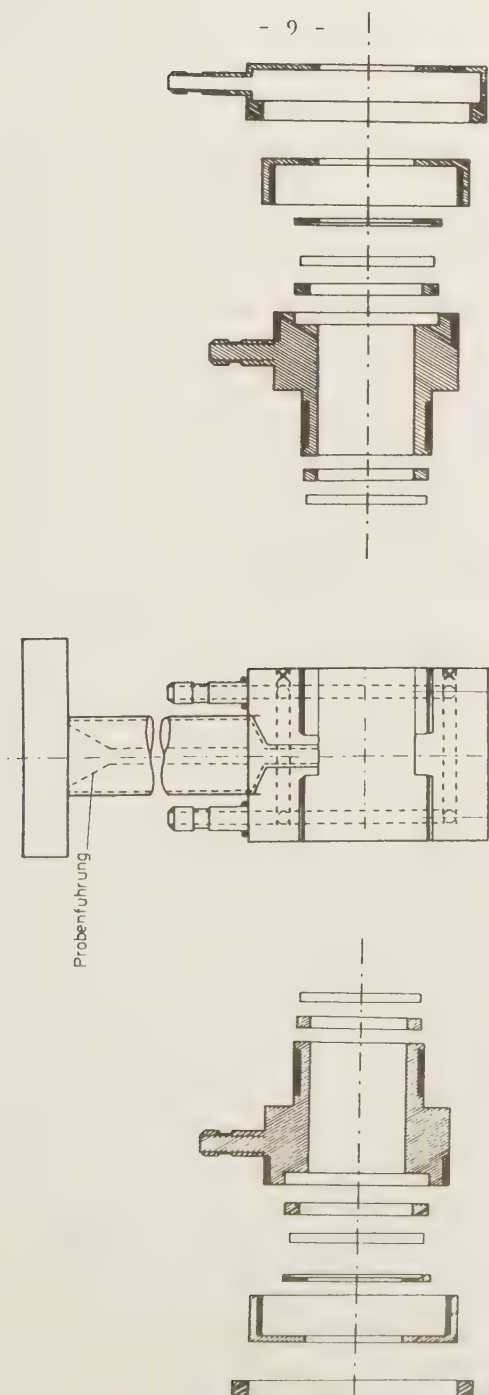


Abb. 2. 2. Schematischer Aufbau der Tieftemperatur-IR-Meßzelle und des Einsatzes A
Seitenansicht

Meßkammer. Zwischen den beiden Bohrungen liegt der Proberaum mit einem Durchmesser von 30 mm und einer Breite von 13 mm. Das Einbringen des Preßlings erfolgt über die Oberseite des Kupferblocks. Zu diesem Zweck befindet sich über dem Proberaum ein Schlitz von 5 mm Breite und 20 mm Länge.

Als Verbindung zwischen der Meßzelle und dem IR-Turm dient ein V2A Rohr (Außendurchmesser: 25 mm) mit aufgeschweißtem Flansch.

Um das Verkanten des Probenhalters beim Übergang vom V2A-Rohr zum Kupferblock zu vermeiden, wurden die Kanten des Blocks angeschrägt.

Eine Bohrung mit 5 mm Durchmesser von der Stirnseite zum Proberaum stellt die Verbindung zum restlichen System her (Pumpenanschluß, Gaszufuhr).

Im Verlauf der Messungen erwies sich diese Anordnung leider als weniger vorteilhaft, da die Druckunterschiede bei einem zu schnellen Öffnen des Absperrventils zur Zerstörung des Preßlings im Proberaum führten. Dagegen würde eine Verbindung über das aufgesetzte V2A-Rohr die Bruchgefahr des Preßlings wesentlich herabsetzen.

Die Temperaturmessung erfolgt mittels eines Thermoelementes, welches schräg durch den Block bis in den Proberaum geführt wird.

Eine Schwierigkeit der IR-Tieftemperaturmessung besteht darin, daß sich auf der Oberfläche der gekühlten Teile der Wasserdampf der Atmosphäre als Eis niederschlägt. Die IR-Fenster sind innerhalb kürzester Frist für den IR-Strahl undurchlässig. Um eine Vereisung der Fenster zu vermeiden, erwies es sich als vorteilhaft, mit Doppelfenstern zu arbeiten, wobei der Raum zwischen den beiden Fenstern evakuierbar sein muß. Diesen Zweck erfüllt der einschraubbare "Einsatz A" (Abb. 2.4.). Er besteht im wesentlichen aus einem V2A-Rohr mit einem Innendurchmesser von 30 mm und einer Länge von

45,5 mm. Der Außendurchmesser beträgt auf den ersten 25 mm Länge 58 mm, und auf den restlichen 20,5 mm Länge 38 mm. Im breiteren Teil befindet sich eine Bohrung von 6 mm Durchmesser mit einem aufgeschweißten Schlauchanschluß. Der schmalere Teil wird in die dafür vorgesehene Aussparung in der Meßzelle eingeschraubt. Zwischen dem Proberaum und "Einsatz A" befindet sich ein IR-Fenster aus CaF_2 mit einem Durchmesser von 38 mm. Als Dichtmaterial zwischen diesem und dem Probenraum eignet sich Indiumdraht von 0,5 mm Stärke. Andere Materialien wie Viton, Teflon u. dgl. sind nicht geeignet, da diese bei Temperaturen von 77 K nicht mehr "vakuumdicht" sind.

Am dickeren Ende des "Einsatzes A" wurde eine kreisförmige, 6 mm tiefe und 7,5 mm breite Nut eingefräst. Sie dient zur Aufnahme des zweiten CaF_2 -Fensters (Durchmesser 42 mm). Als Dichtmaterial ist an der Innenseite ein Vitonring, an der Außenseite ein Teflonring verwendet worden. Die Befestigung des Fensters erfolgt mittels einer Messingkappe, die auf den "Einsatz A" aufgeschraubt werden kann.

Über einer, am dickeren Ende des "Einsatzes A" angeschweißten Schlaucholive läßt sich der Zwischenraum evakuieren. Dabei erwies es sich als vorteilhaft, eine separate Pumpe zu verwenden. Bei den ersten Testversuchen mit der Meßzelle zeigte es sich, daß mit diesem Aufbau die Vereisung der IR-Fenster nur um ca. 10 Minuten verzögert werden konnte.

Um längere Meßzeiten bei 80 K zu garantieren, wurde zusätzlich eine Aluminiumkappe auf der Messingkappe angebracht. Über eine einschraubbare Schlaucholive kann während des Tieftemperaturbetriebes ständig Warmluft von ca. 353 K über die Außenseite der IR-Fensters geblasen werden. Mit Hilfe dieser einfachen Erweiterungsmaßnahme war es möglich, die Fenster mehr als 2 Stunden eisfrei zu halten.

Durch eine Erhöhung der Temperatur der Warmluft sind noch längere Meßzeiten möglich.

2. 2. Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

Die thermische Desorption von Gasen ist eine relativ einfache Methode, um die Wechselwirkung von Gasen mit Festkörpern zu untersuchen /44-46/.

Im Gegensatz zu anderen oberflächensensitiven Meßmethoden wie LEED, AES, XPS, UPS u.a. können die Messungen unter Atmosphärendruck durchgeführt werden. Der Bezug zu technisch angewandten katalytischen Verfahren ist damit wesentlich besser erfüllt.

2. 2. 1. Apparatur

Aufbau und Installation der Apparatur sind in der Literatur ausführlich dargestellt /47,48/. Die Beschreibung der Anlage kann daher auf ein Blockschema reduziert werden (Abb. 2.5.). Zu den wesentlichen Bauelementen zählt ein Strömungsreaktor mit einem nachgeschalteten Quadrupolmassenspektrometer der Firma Finnigan, Serie 2000. Die zu untersuchende Probe befindet sich im Reaktor, der von reinem Helium durchströmt wird. Mittels eines Dreiwegeventils kann vom Helium auf einen beladenen Gasstrom umgeschaltet werden. Die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases belief sich auf $48 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ bei 720 Torr und 298 K. Der Partialdruck der zugemischten Gase betrug bei Wasserstoff 100 Torr, bei CO und CO₂ jeweils 80 Torr.

Vor dem Eintritt in den Reaktor wurden die eingesetzten Gase zur Trocknung und Reinigung über Oxisorb^r, Natriumasbest (nur bei Helium) und eine Kühlfalle geleitet.

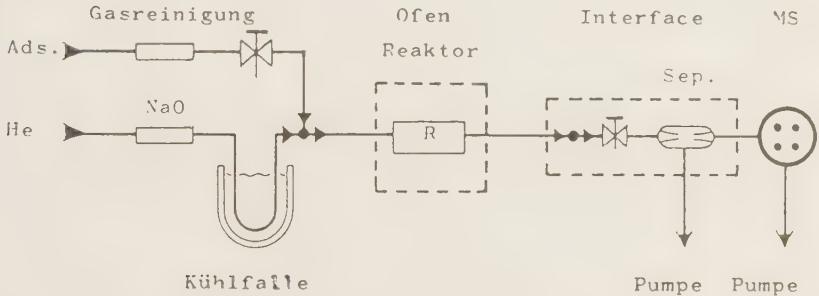


Abb. 2.5. Blockschaltbild der TDS-Apparatur

Als Reaktorfüllung wurde ca. 1 g Substanz mit einer Korngröße zwischen 0,25 mm und 0,35 mm eingesetzt. Die Aufheizrate des Reaktors betrug einheitlich 15 Kmin^{-1} .

Als Kopplungsglied zwischen dem Reaktor und dem Massenspektrometer diente ein sogenannter "Jet-Separator" /48/. Damit läßt sich das im Überschuß vorhandene Trägergas (Helium) vor dem Eintritt in das Massenspektrometer abreichern. Das Prinzip des Separators beruht auf dem gegenüber schwereren Gasen erhöhten Diffusionsvermögen des Heliums. Beim Austritt eines mit Hilfe einer Düse beschleunigten Gasstrahles diffundiert das Helium bevorzugt aus dem Strahl und kann seitlich aus dem Separator abgepumpt werden. Der an der gegenüberliegenden Düse auftreffende Strahl ist deutlich an Helium verarmt. Diese Art der Anreicherung der nachzuweisenden Substanzen hat gleichzeitig eine Auswirkung auf die Produktverteilung. Die Änderung in der Produktzusammensetzung

ist um so größer, je stärker sich die Einzelkomponenten in ihrem Diffusionsvermögen unterscheiden /48/.

Letztlich ergibt sich, daß die Konzentration eines Gases um so höher wird, je größer seine Masse und sein Partialdruck ist /48/. Eine quantitative Analyse der Massenspektren kann daher ohne geeignete Eichuntersuchungen nicht durchgeführt werden.

Ein spezieller Vorzug der Apparatur lag in der Möglichkeit, die Intensitäten von 4 Massensignalen gleichzeitig und kontinuierlich aufzuzeichnen. Die Betriebsbedingungen während der TDS-Experimente sind nachfolgend aufgeführt.

Beam current:	50 mA	Multiplier voltage	1.2 KV
Ion Energy:	5 eV	Extractor voltage	3.5 V
Elektron energy:	70 eV	Ion energy	150 eV
Collector voltage:	20 V	Betriebsdruck MS	5×10^{-6} Torr

Bedingt durch den Aufbau der Apparatur sowie der endlichen Strömungsgeschwindigkeit sind Laufzeiteffekte der Gase zwischen Reaktor und Massenspektrometer zu berücksichtigen. Die Teilchen, die von der Probe desorbieren, werden erst nach 58 sec, vom Massenspektrometer registriert. Bei der Auswertung des Spektrums wurde diese Zeitversetzung berücksichtigt.

Grundsätzlich ist bei der Massenspektroskopie als Folge des Elektronenbeschusses mit einer Fragmentierung der nachzuweisenden Produkte zu rechnen. Die einzelnen Verbindungen weisen dabei ein charakteristisches Muster von Bruchstücken (CRACK-PATTERN) auf /49,50/. In der Tabelle 2.1. sind die Crack-Pattern der in dieser Arbeit auftretenden Gase wiedergegeben.

Tabelle 2. 1. Crackpattern von Gasen

Masse	16	18	28	28	44	44
	CH ₄	H ₂ O	CO	N ₂	N ₂ O	CO ₂
2	3.0	0.7				
12	2.4		4.5			6.0
13	7.7					0.1
14	18.6		0.6	7.2	12.9	
15	85.8				0.1	
16	100.0	1.1	0.9		5.0	8.3
17	1.2	23.0				
18		100.0				
19		0.1				
20		0.3				
22						1.2
28			100.0	100.0	10.8	11.4
29			1.1	0.6	0.1	0.1
30			0.2		31.1	
31					0.1	
44					100.0	100.0
45					0.7	1.3
46					0.2	0.4

Zur Unterscheidung der einzelnen TDS-Experimente werden in der vorliegenden Arbeit folgende Bezeichnungen verwendet.

1.) Temperaturprogrammierte Desorption (TPD)

Darunter fallen alle Messungen die in strömendem Helium bei steigender Temperatur durchgeführt wurden.

2.) Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)

Dazu zählen sämtliche Messungen, in denen die Probe mit

einem H₂/He Gemisch, bei steigenden Temperaturen behandelt wurden.

Die Bezeichnung TDS bildet den Oberbegriff für die TPD und die TPR-Messungen.

2. 3. Chemikalien

Nachfolgend sind die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien mit Reinheitsangabe und Bezugsquellennachweis aufgelistet.

Reinheit		Bezugsquelle
Al ₂ O ₃	Oberfläche: 100 m ² g ⁻¹	Alon-C Degussa
Cu(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	>98.0 %	Fluka
H ₂ OsCl ₆	>96.0 %	Ventron
Rh/Al ₂ O ₃	0.7 Gew.% Rh auf Conoco-Catapal OF.: 190 m ² g ⁻¹	B.C. Gates
H ₂	99.9999	Linde
He	99.999	Linde
CO	99.997	Linde
CO ₂	99.995	Linde

3. γ - Al_2O_3

3. 1. Einführung

Zur besseren Charakterisierung von Katalysatoren ist die Kenntnis der Adsorptionseigenschaften des Trägers außerordentlich wichtig. Aus diesem Grund wurden an γ - Al_2O_3 die gleichen Messungen durchgeführt wie an den jeweiligen Metallkatalysatoren.

γ - Al_2O_3 stellt eine Übergangsform zwischen einem Trihydrat als Ausgangsprodukt und hochkristallinem α - Al_2O_3 dar. Es kann als defekte Spinellstruktur beschrieben werden, in der die Sauerstoffanionen in einer kubisch dichtesten Kugelpackung vorliegen mit statistischer Verteilung der Kationen auf Oktaeder- bzw. Tetraederlücken. Eine ausführliche Beschreibung findet sich bei Lippens und de Boer /52/ bzw. Knözinger et al. /53,54/.

Die Tabelle 3.1. /53/ enthält eine Zusammenfassung der typischen Frequenzen von Hydroxylgruppen auf der Oberfläche von Aluminiumoxid. Die Dehydroxylierung erfolgt durch Kondensation benachbarter OH-Gruppen unter Abspaltung von H_2O . Im Temperaturbereich unterhalb von 670 K entstehen dabei Oberflächenoxidionen (O^-) sowie Anionenfehlstellen in Form von ungesättigten $\text{Al}^{3+}(\text{cus})$ Kationen (cus = coordinatively unsaturated).

Alle Übergangsformen der Aluminiumoxide zeigen im Bereich der OH-Streckschwingungen (3800 cm^{-1} - 3700 cm^{-1}) fünf mehr oder weniger deutlich aufgelöste Absorptionsbanden. Die Zuordnung der Banden erfolgt auf der Basis der formalen Nettoladung der OH-Gruppen, die sich aus der unterschiedlichen Koordina-

tion auf der Al_2O_3 -Oberfläche ergeben /53/. Je größer die negative Ladungsdichte der OH-Gruppe ist, um so höher wird die dazugehörige Schwingungsfrequenz der OH-Gruppe liegen.

Tabelle 3. 1. Hydroxylgruppenkonfiguration und OH-Streckschwingungsfrequenzen von Al_2O_3

	Koordinationszahl			Nettoladung		$\tilde{\nu}$ OH (cm ⁻¹)
	Al ³⁺ [ges]	Al ³⁺ [okt]	Al ³⁺ [tet]	O	OH	
Ia	1	-	1	-1.25	-0.25	3760 - 3780
Ib	1	1	-	-1.50	-0.50	3785 - 3800
IIa	2	1	1	-0.75	+0.25	3730 - 3735
IIb	2	2	-	-1.0	0	3740 - 3745
III	3	3	-	-0.5	+0.5	3700 - 3710

(1) berechnet nach Paulings "Elektrostatische Valenzregel"

Eine teilweise hydroxylierte Al_2O_3 Oberfläche besteht daher aus OH-Gruppen, Oxidionen und $\text{Al}^{3+}(\text{cus})$ Plätzen, wie es in Figur 3.1. schematisch gezeigt ist. Die $\text{Al}^{3+}(\text{cus})$ Plätze besitzen Lewis-azide Eigenschaften (Elektronenpaarakzeptoren), während die Sauerstoffanionen als Lewis-Basen (Elektronenpaardonatoren) wirken.

In Tabelle 3. 2. sind die theoretischen Dichten der Hydroxylgruppen, Sauerstoffatome und Anionen-Fehlstellen als Funktion der Dehydroxylierungstemperatur angegeben.

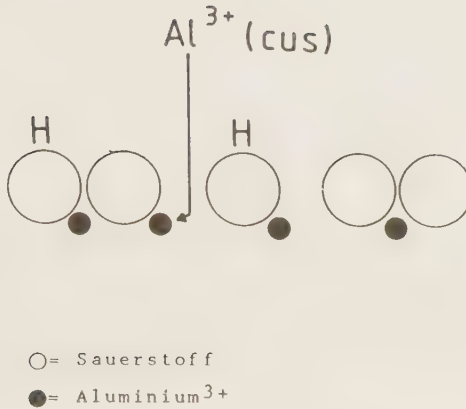


Fig. 3. 1. Schematische Darstellung einer teilweise hydroxylierten Al_2O_3 Oberfläche.

Tabelle 3. 2. Hydroxylgruppen-, Sauerstoffatom- und Anionenfehlstellendichte als Funktion der Dehydroxylierungstemperatur.

Dehydroxy- lierungstemp.	OH's $\times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$	Anionen- fehlstellen $\times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$	Sauerstoff- atome $\times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$
K			
373	12.6	0.95	0.95
473	8.9	2.8	2.8
573	7.2	3.65	3.65
673	5.5	4.5	4.5

Die OH-Gruppen können sowohl saure als auch basische Eigenschaften aufweisen. Al_2O_3 gehört daher zur Gruppe der am-

photeren Träger.

Befindet sich Al_2O_3 in wässrigem Medium, ist es vollständig hydroxyliert, wobei die Oberflächenchemie hauptsächlich von der Dissoziation der OH-Gruppen bestimmt wird. Das Gleichgewicht kann wie folgt beschrieben werden:



Der isoelektrische Punkt (IEP), an dem keine Nettoladung vorhanden ist, liegt im pH-Bereich zwischen 8 - 9 /55/. Die Adsorption von Anionen sollte daher bei $\text{pH} < 8$, die von Kationen bei $\text{pH} > 9$ erfolgen.

3. 2. Experimenteller Teil

3. 2. 1. Herstellung der Katalysatoren

Bei dem verwendeten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ handelt es sich um Alon C der Firma Degussa mit einer spezifischen Oberfläche von $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Nach zweitägigem Trocknen bei 423 K wurde das $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit 2n- HNO_3 versetzt. Die Menge an HNO_3 wurde so gewählt, daß sich nach dem Trocknen bei 300 K im Trockenschrank eine theoretische Konzentration von 2 Gew.% NO_3^- ergeben sollte. Bei der Herstellung der Kupfer bzw. bimetalischen $\text{CuOs-Al}_2\text{O}_3$ Katalysatoren mit 1 Gew.% Cu erreicht man nach der Imprägnierung mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ den gleichen theoretischen Gehalt an Nitrat.

Die H₂-Behandlung wurde in strömendem Wasserstoff durchgeführt und zwar bei den IR-Messungen mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 50 cm³min⁻¹ und einer Aufheizrate von 10 Kmin⁻¹. Die Behandlungsdauer betrug 90 Minuten mit anschließendem 30-minütigem Evakuieren bei der jeweiligen Endtemperatur. Beim Übergang auf eine höhere Vorbehandlungstemperatur wurde ein frischer Preßling verwendet.

Bei den TDS-Experimenten wurde vor jeder CO bzw CO₂ Adsorption das γ -Al₂O₃ im Reaktor mit einem strömenden H₂/He-Gemisch (P = 720 Torr) 30 Minuten bei 773 K reduziert. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 50 cm³min⁻¹, der H₂-Partialdruck 100 Torr.

3. 2. 2. IR-Untersuchungen an γ -Al₂O₃

3. 2. 2. 1. H₂-Behandlung bei 423 K

Im Wellenzahlenbereich unterhalb von 2300 cm⁻¹ zeigt sich nach der CO-Adsorption bei 80 K nur eine Bande um 2160 cm⁻¹ (Abb. 3.1.). Die Intensität ist vom CO Druck abhängig, wobei die Lage des Maximums unverändert bleibt. Beim Evakuieren bei 80 K wird diese Bande innerhalb einer Minute abgebaut. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität ebenfalls ab. Oberhalb von 170 K kann sie nicht mehr registriert werden. Dieser Vorgang ist vollständig reversibel. Beim erneuten Abkühlen kann man ab 170 K wieder die Bildung dieser Bande beobachten.

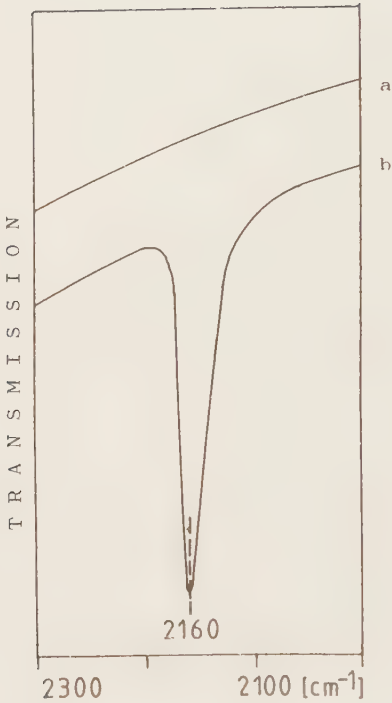


Abb. 3.1.

CO-Adsorption an γ - Al_2O_3 .

H_2 -Behandlung bei 473 K.

a.) Basisspektrum.

b.) 5 Torr CO bei 80 K.

3. 2. 2. 2. H_2 -Behandlung bei 673 K

Wird die Probe nach dem Abkühlen auf 80 K mit 10 Torr CO behandelt, so zeigt das Spektrum neben der Bande bei 2160 cm^{-1} eine zusätzliche um 2185 cm^{-1} (Abb. 3.2.a). Durch Erniedrigung des CO Druckes verliert die 2160 cm^{-1} Bande zunehmend an Intensität und ist bei 10^{-1} Torr nur noch schwach zu erkennen (Abb. 3.2.b-c).

Die höherfrequente Bande zeigt mit zunehmender Pumpzeit ne-

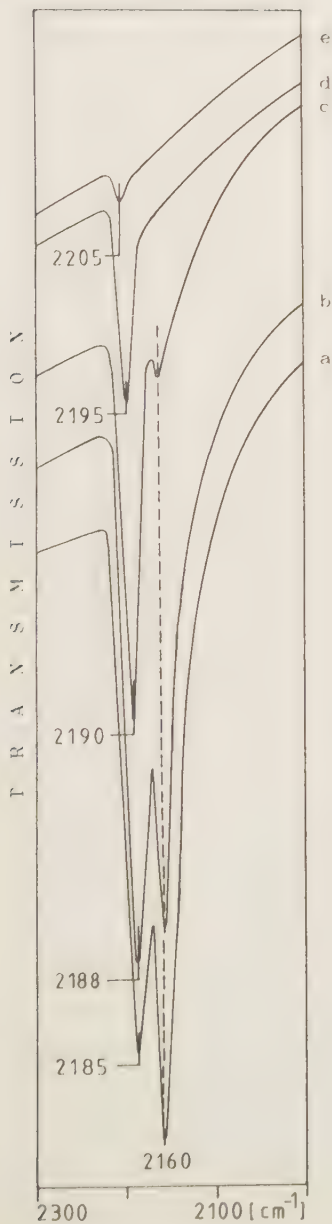


Abb. 3.2.

CO-Adsorption an γ -Al₂O₃.

H₂-Behandlung bei 673 K.

a.) 10 Torr CO bei 80 K.

b.) 1 Torr CO bei 80 K.

c.) 10⁻¹ Torr CO bei 80 K.

d.) 10⁻² Torr CO bei 80 K.

e.) Evakuiert bei 80 K,

t = 10 Minuten.

ben einer Intensitätsabnahme auch eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen. So wandert das Maximum von 2185 cm^{-1} ($P_{\text{CO}} = 10\text{ Torr}$) und 2188 cm^{-1} ($P_{\text{CO}} = 1\text{ Torr}$) über 2190 cm^{-1} ($P_{\text{CO}} = 10^{-1}\text{ Torr}$) nach 2195 cm^{-1} ($P_{\text{CO}} = 10^{-2}\text{ Torr}$). Nach zehnminütigem Evakuieren erreicht die Bande einen konstanten Wert bei 2205 cm^{-1} (Abb. 3.2.a-e). Durch erneute CO-Zugabe läßt sich die Verschiebung und der Intensitätsrückgang wieder umkehren.

3. 2. 2. 3. H₂-Behandlung bei 773 K

Bei dieser Messung erfolgte die Abkühlung des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in 10 Torr CO (Abb. 3.3.a-g). Das erste Spektrum wurde bei 240 K registriert und zeigt eine nicht sehr intensive Bande bei 2203 cm^{-1} . Mit sinkender Temperatur findet eine Verschiebung zu tieferen Frequenzen statt, während die Intensität gleichzeitig zunimmt. Die Bandenpositionen liegen bei:

190 K $\nu_{\text{CO}} = 2198\text{ cm}^{-1}$; 170 K $\nu_{\text{CO}} = 2195\text{ cm}^{-1}$;

150 K $\nu_{\text{CO}} = 2192\text{ cm}^{-1}$; 125 K $\nu_{\text{CO}} = 2190\text{ cm}^{-1}$;

80 K $\nu_{\text{CO}} = 2185\text{ cm}^{-1}$.

Ab 190 K kann wieder die Bildung einer Bande um 2160 cm^{-1} beobachtet werden. In allen Spektren ist eine Schulter um 2230 cm^{-1} , mehr oder weniger deutlich zu erkennen.

Das Desorptionsverhalten (Abb. 3.4.a-d) bei 80 K ist analog wie es unter 3.3.1.2. beschrieben wurde.

Die Schulter um 2230 cm^{-1} bleibt während des Evakuierens der Größe nach nahezu unverändert und bildet durch Überlagerung mit der 2205 cm^{-1} Bande ein Maximum um 2210 cm^{-1} .

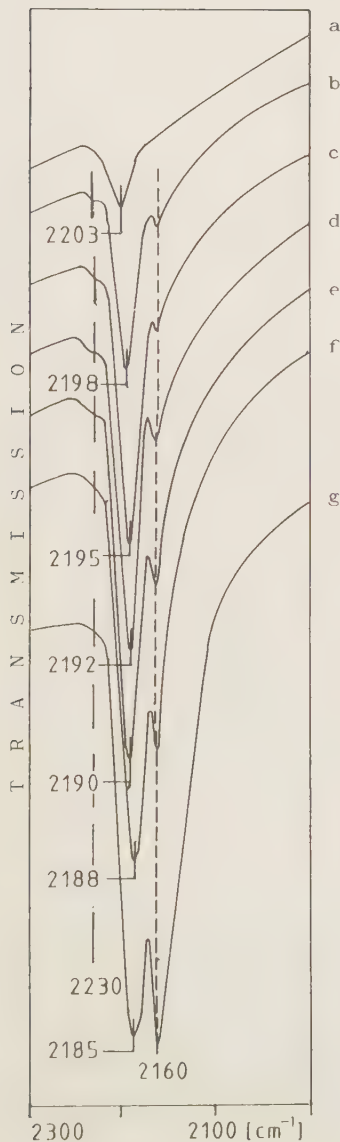


Abb. 3.3.

CO Adsorption an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

H_2 -Behandlung bei 773 K.

a.) 10 Torr CO bei 240 K.

b.) 10 Torr CO bei 190 K.

c.) 10 Torr CO bei 170 K.

d.) 10 Torr CO bei 150 K.

e.) 10 Torr CO bei 125 K.

f.) 10 Torr CO bei 80 K,
t = 35 Minuten.

g.) 10 Torr CO bei 80 K,
t = 40 Minuten.

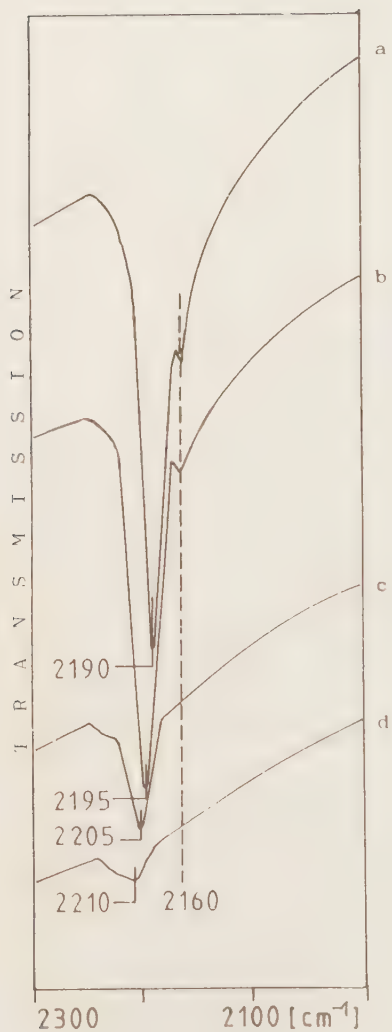


Abb. 3.4.

CO-Adsorption an γ -Al₂O₃.

H₂-Behandlung bei 773 K.

a.) 10⁻¹ Torr CO bei 80 K.

b.) 10⁻² Torr CO bei 80 K.

c.) Evakuiert bei 80 K,

t = 5 Minuten.

d.) Evakuiert bei 80 K,

t = 10 Minuten.

3. 2. 3. TDS-Untersuchungen an γ -Al₂O₃

3. 2. 3. 1. TPD des γ -Al₂O₃/NO₃⁻

In Abb. 3.5. sind die Spektren der Massen 18 (H₂O),
30 (NO), 44 (N₂O bzw. CO₂) und 46 (NO₂) wiedergegeben.

a) H₂O:

Die Entwicklung von Wasser beginnt ab 323 K und steigt
bis 668 K an. Danach sinkt sie bis zum Abbruch der Mes-
sung bei 763 K um ca 30 % ab.

b) NO:

Die NO-Bildung setzt um 363 K ein, erreicht ein Maximum
bei 411 K und fällt bis 463 K um ca 25 %. Von 463 K bis
543 K erfolgt ein erneuter Anstieg. Bis 683 K bleibt die
NO-Menge nahezu unverändert. Danach wird eine nochmalige
starke Zunahme registriert, die bis zum Abbruch der Mes-
sung anhält.

c) CO₂/N₂O:

Der Kurvenverlauf ähnelt dem Mittelteil des NO-Spektrums.
Die verstärkte Entwicklung von N₂O/CO₂ tritt ab 453 K auf
und erreicht ihren maximalen Wert von 553 K bis 623 K. Im
Gegensatz zu NO fällt sie bis 763 K auf ca 1/3 des Aus-
gangswertes ab.

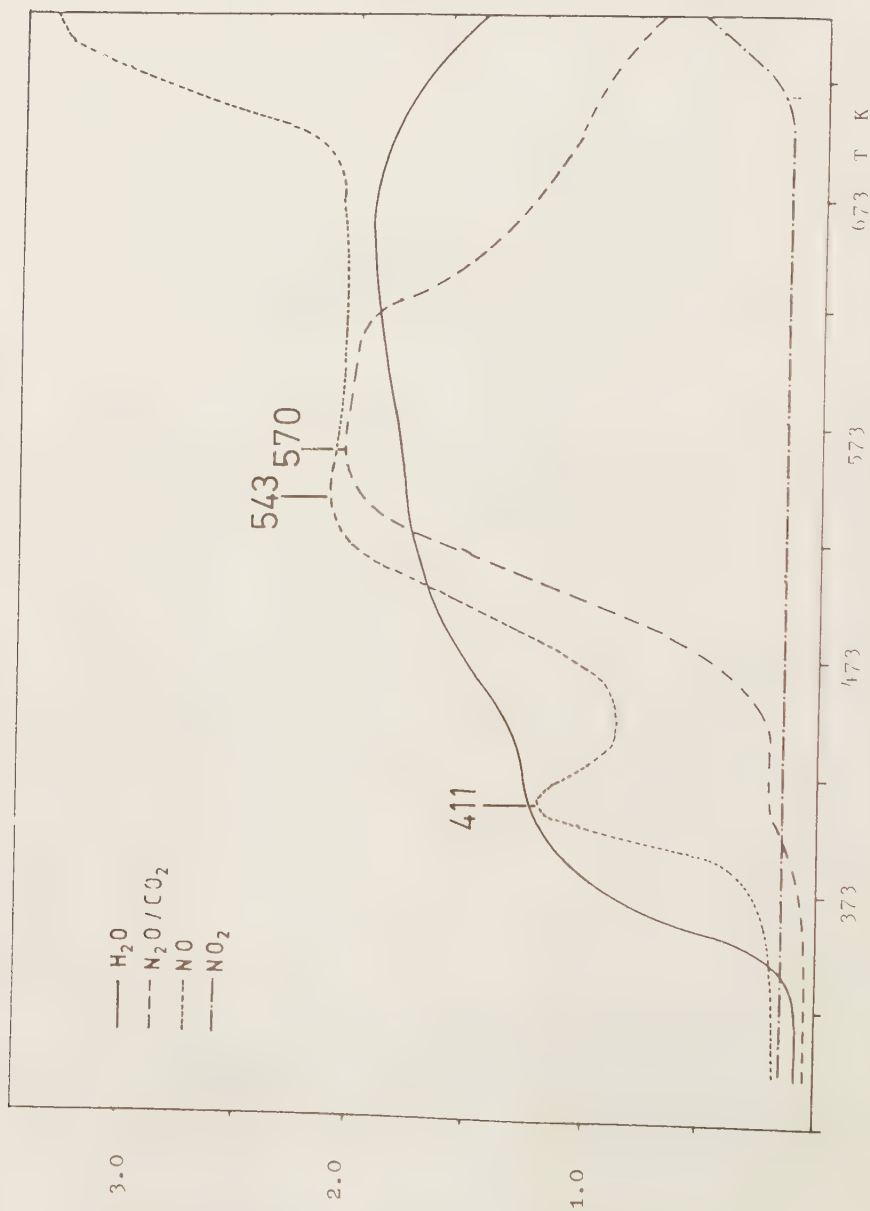


Abb. 3.5. TPD-Spektrum des unbehandelten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NO}_3^-$

d) NO₂:

Stickstoffdioxid kann ab 713 K in steigendem Maße bis 763 K nachgewiesen werden.

3. 2. 3. 2. TPD/TPR nach isothermer CO-Adsorption

Nach der Wasserstoffvorbehandlung der Probe bei 773 K wurde bei 300 K, 373 K, 473 K und 573 K jeweils für 30 Minuten ein He/CO Gasstrom mit einem CO Partialdruck von 40 Torr über die Probe geleitet. Nach jeder isothermen Adsorption wurde ein TPD- oder TPR-Spektrum bis 763 K registriert. In den einzelnen Messungen kann weder H₂O noch CH₄, sondern nur CO₂ nachgewiesen werden.

Die einzelnen Resultate sind in der Tabelle 3.3. zusammengefaßt. Die Intensitätsangaben beziehen sich auf die Peakhöhen am Maximum in mV.

Tabelle 3.3. TDS-Ergebnisse nach der isothermen CO-Adsorption

Adsorptionstemp. (K)	300	373	473	573
TPD				
Maximum CO ₂ (K)	575	579-623	571	
Intensität (mV)	.17	.21	.22	
TPR				
Maximum CO ₂ (K)	553	553	569	kein CO ₂
Intensität (mV)	.30	.30	.30	

3. 2. 3. 3. TPD/TPR nach isothermer CO₂ Adsorption

Die CO₂ Behandlung erfolgte ebenfalls bei 300 K, 373 K, 473 K und 573 K mit einem He/CO₂ Gasgemisch. Der CO₂ Partialdruck betrug 80 Torr und die Adsorptionsdauer 30 Minuten.

Die im Anschluß daran aufgenommenen Spektren zeigen wie unter 3.2.3.2. bis 763 K nur CO₂.

Die Tabelle 3.4. enthält einen Überblick über die Einzelergebnisse.

Tabelle 3.4. TDS Ergebnisse nach isothermer CO₂ Adsorption

Adsorptionstemp. (K)	300	373	473	573
TPD				
Maximum CO ₂ (K)	407	468	571	kein CO ₂
Intensität (mV)	.15	.13	.36	
TPR				
Maximum CO ₂ (K)	403	463	554-560	
Intensität (mV)	.19	.16	.50	
TPR nach TPD				
Maximum CO ₂ (K)		441-448	549	

3. 3. Diskussion der Ergebnisse

3. 3. 1. Interpretation der IR-Spektren

Unabhängig von der Vorbehandlungstemperatur zeigen alle Spektren des γ - Al_2O_3 beim Abkühlen in CO unterhalb von 190 K eine Bande um 2160 cm^{-1} . Im Gegensatz zur Frequenz ist die Intensität druck- und temperaturabhängig. Sie nimmt bei konstantem CO Druck mit sinkender Temperatur deutlich zu. Andererseits kann sie bei konstanter Temperatur (80 K) durch eine mehrminütige Desorption vollständig abgebaut werden.

Ein Vergleich der Adsorptions- bzw Desorptionsspektren zeigt, daß im untersuchten Druck- bzw. Temperaturbereich die Adsorption vollständig reversibel verläuft. Diese Tatsachen lassen vermuten, daß es sich um eine Form von physisorbiertem CO handelt.

Anfang der 60iger Jahre wurde von Ewing /61/ das IR-Spektrum von flüssigem CO aufgezeichnet, das eine Bande bei 2143 cm^{-1} besitzt. Da die gemessenen Werte um knapp 20 cm^{-1} höher liegen muß eine Wechselwirkung des CO mit der Al_2O_3 Oberfläche bestehen.

Über eine gleichgerichtete Verschiebung der CO Frequenzen wird von Beebe et al. /42/ berichtet. In CO-Atmosphäre registrierten sie auf SiO_2 bei 80 K eine Bande um 2158 cm^{-1} . Nach ihrer Auffassung bilden die Oberflächen OH-Gruppen mit CO einen schwach gebundenen Komplex (siehe Fig. 3.2.). Die Verschiebung zu höheren Frequenzen läßt sich über folgende MO-Betrachtung erklären.

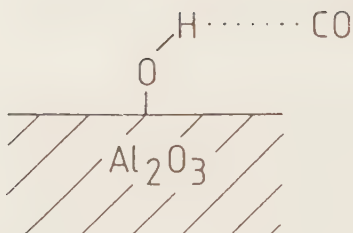


Fig. 3.2. Oberflächen-CO-Komplex

Das höchste besetzte Orbital des CO ist das 5 σ -Orbital. Durch die Wechselwirkung mit dem elektropositiven Wasserstoff wird elektrische Ladung in Richtung des Protons verschoben. Die Abnahme der Elektronendichte im CO Molekül führt zu einer Verstärkung der Bindung, was in der Verschiebung der CO Schwingungsfrequenz zu höheren Wellenzahlen zum Ausdruck kommt.

Bei der CO-Adsorption oberhalb von 300 K beobachtet man auf γ - Al_2O_3 im Bereich von 2300 cm^{-1} bis 2000 cm^{-1} eine oder zwei Banden /51,53,56,58-60/.

In einer ausführlichen Studie über den Einfluß der Dehydroxylierungstemperatur kommen Della Gatta et al. /56/ zu folgendem Ergebnis:

- 1.) Ab 673 K tritt erstmalig eine Bande zwischen 2203 cm^{-1} und 2215 cm^{-1} auf.
- 2.) Ab 773 K erscheint zusätzlich ein Peak bei höheren Wellenzahlen (2235 cm^{-1} - 2245 cm^{-1}).

Das Vorhandensein von mindestens zwei energetisch verschiedenen Adsorptionszentren wird von ihnen auch durch kalorimetrische Messungen bestätigt. Sie unterscheiden zwischen schwach adsorbiertem CO mit einer Bindungsenergie von 2 - 3 kcalmol⁻¹, das sie der niederfrequenten Bande zuordnen und stark gebundem CO ($E_{\text{ads}} = 14 \text{ kcalmol}^{-1}$), das die höherfrequente Bande um 2235 cm⁻¹ verursacht.

Obwohl exakte Angaben über die Art der beteiligten Zentren nicht möglich sind, können einige Aussagen darüber getroffen werden /51,54,56,/.

Die Bindungsenergie von 2 kcalmol⁻¹ bewegt sich in der Größenordnung, die typisch für die Physisorption ist. Andererseits deutet die große Frequenzverschiebung gegenüber flüssigem CO (2143 cm⁻¹) auf eine Bindung mit Anionenfehlstellen auf der Oberfläche hin. Dafür spricht zudem, daß eine Dehydroxylierungstemperatur von mindestens 673 K nötig ist, nach der erst eine größere Anzahl dieser Fehlstellen vorliegen (siehe Tabelle 3.2.).

Das gleiche gilt für das zweite Adsorptionszentrum, auf dem CO relativ stark chemisorbiert ist. Es muß zudem eine spezielle Konfiguration aufweisen, in der eine OH-Gruppe direkt benachbart ist, da im OH-Streckschwingungsbereich eine Störung der Bande um 3786 cm⁻¹ beobachtet werden kann.

Volumetrische Messungen /56/ haben außerdem gezeigt, daß die Dichte des an der Oberfläche gebundenen CO um ein bis zwei Größenordnungen niedriger liegt, als die Anzahl der Fehlstellen.

In der vorliegenden Untersuchung werden die obigen IR-Resultate bestätigt. Nach der Wasserstoffbehandlung bei 673 K wird im CO-Streckschwingungsbereich eine Bande bei 2205 cm⁻¹ beobachtet, die, wenn auch schwach, bei 300 K sichtbar ist. Beim Abkühlen des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wird eine Rotverschiebung dieser

Bande beobachtet. Bei 80 K wird eine Frequenz von 2185 cm^{-1} gemessen. Parallel dazu verläuft eine drastische Intensitätszunahme. Die Ursache dafür liegt in der zunehmenden Bedeckung der Oberfläche mit CO. Wegen der Erhöhung der CO Dichte nimmt die Elektronendichteverchiebung pro Molekül ab, wodurch die Frequenz zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben wird.

Die Erhöhung der Vorbehandlungstemperatur in Wasserstoff auf 773 K führt zum zusätzlichen Erscheinen einer Schulter um 2230 cm^{-1} . Ein Einfluß auf die Frequenz mit sinkender Temperatur kann wegen der starken Intensitätszunahme der 2205 cm^{-1} Bande nicht nachgewiesen werden.

3. 4. Zusammenfassung

-
- 1.) Unabhängig von der H_2 -Vorbehandlungstemperatur registriert man in CO bei Temperaturen unterhalb von 190 K eine Bande um 2160 cm^{-1} , deren Position unabhängig vom Druck bzw. der Temperatur ist.
 - 2.) Ab Behandlungstemperaturen von 673 K tritt bei tiefen Temperaturen eine zusätzliche Bande im Bereich zwischen 2185 cm^{-1} und 2205 cm^{-1} auf, deren Position druck- und temperaturabhängig ist. Bei 300 K ist nur ein schwacher Peak um 2205 cm^{-1} in Gegenwart von CO meßbar.
 - 3.) Vorbehandlungstemperaturen von 773 K führen zum Auftreten einer zusätzlichen Bande um 2230 cm^{-1} .

4. Rh/Al₂O₃

4. 1. Einführung

Um die Leistungsfähigkeit der Tieftemperatur-IR-Meßzelle zu testen, wurde das System Rh/Al₂O₃ ausgewählt /68/. Die CO-Adsorptionsspektren dieses Systems sind unter anderem im Temperaturbereich von 77 K bis 273 K beschrieben /63,64/ und bieten somit eine gute Vergleichsmöglichkeit. Die Adsorption von CO bewirkt das Aufbrechen von Rh-Rh-Bindungen unter Bildung isolierter Rh-Spezies /65,66/. Ein ähnliches Verhalten wird auch bei geträgerten Osmium Katalysatoren erwartet /143/.

Das System Rh/Al₂O₃ zeigt gegenüber CO ein interessantes Adsorptionsverhalten. So wird bei Metallaggregaten mit Teilchengrößen von mehr als 2 nm nur eine Bande im IR-Spektrum im Bereich zwischen 2100 cm⁻¹ und 2000 cm⁻¹ beobachtet, die einer Streckschwingung von terminal gebundenem CO zugeordnet wird. Das gleiche Verhalten zeigen auch aufgedampfte Rhodium-Filme. Erniedrigt man dagegen die Rh-Teilchengröße unter 1 nm, z.B. durch eine niedrigere Rh-Konzentration und/oder durch Senkung der Reduktionstemperatur, so ergibt sich ein anderes Bild. Das IR-Spektrum zeigt nun zwei intensive Banden bei 2095 cm⁻¹ bzw. 2030 cm⁻¹. In Tabelle 3.1. sind einige Literaturwerte zusammengestellt.

Die differierenden Bandenpositionen sind sicherlich auf Ursachen wie unterschiedliche Reduktionstemperaturen bzw. -bedingungen, Rhodiumgehalt, Oberflächenbeschaffenheit, CO-Druck

und dgl. zurückzuführen.

Tabelle 3. 1. Schwingungsfrequenzen von CO auf Rhodium

Substrat/ Träger		Frequenzen		Bemerkungen	Lit.
Rh-Filme	Ta	2060		in CO aufgedampft	69
Rhodium geträgert	Al ₂ O ₃	2095	2027	2% Rh ungesintert	67
	Al ₂ O ₃	2095	2055 2027	8-16% Rh ungesintert	67
	Al ₂ O ₃	2108	2062 2040	8-16% Rh gesintert	67
	Al ₂ O ₃	2065		Reduktionstemp. 1273 K	64
	Al ₂ O ₃	2120	2062 2038	Reduktionstemp. 773 K	64
	Al ₂ O ₃	2095	2023	Reduktionstemp. 593 K	65
	Al ₂ O ₃	2100	2032	bei RT mit O ₂ oxidiert	64

Bereits in den ersten ausführlichen Arbeiten über das System CO-Rh/Al₂O₃ von Yang und Garland /67/ werden die beiden Maxima um 2095 cm⁻¹ und 2030 cm⁻¹ der symmetrischen bzw. antisymmetrischen Streckschwingung eines geminalen Rhodiumdicarbonyls zugeordnet, eine Auffassung die bis heute in der Literatur allgemein vertreten wird.

Unterschiedliche Meinungen bestehen lediglich in Bezug auf die Oxidationsstufe des Rhodiums im Rh(CO)₂. Während z.B. Yates et al /71/ ein Rh⁰(CO)₂ postulieren, in dem das Rh⁰ auf Ecken und Kanten von Rh-"rafts" liegt, ist die Mehrheit der Autoren der Ansicht, daß es sich um einwertiges Rhodium handelt /63,67,70/.

Besonders gestützt wird diese Ansicht durch die Tatsache, daß nach einer Sauerstoffbehandlung die Intensität beider Banden zunimmt /64,67,72/. Neuere Untersuchungen gehen außerdem vom Vorliegen isolierter Rh^{1+} -Kationen aus /65,66,73,74/. Zur Bildung dieser isolierten Rh^{1+} -Spezies müssen zwei Voraussetzungen erfüllt werden.

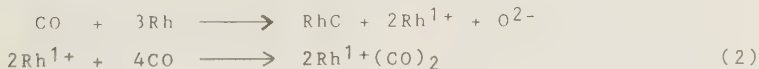
1. Es bedarf der Trennung von Rh-Rh-Bindungen.
2. Eine oxidative CO-Adsorption ist erforderlich.

Detaillierte Messungen von Van't Blik et al. /65,66,75/ mit EXAFS, ESR, XPS, IR und TPR zeigen im reduzierten Katalysator eine hochdisperse, homogene Verteilung von Rh^0 -Kristalliten mit einer durchschnittlichen Größe von 5 - 20 Atomen auf der Al_2O_3 -Oberfläche an.

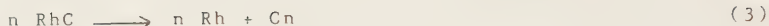
Nach der CO Adsorption findet eine Trennung der Rh-Rh-Bindungen in den Kristalliten unter Bildung eines $\text{gem-Rh}^{1+}(\text{CO})_2$ statt, wobei die Oxidationsstufe des Rhodiums von 0 auf 1+ erhöht wird. Diese oxidative Adsorption kann über zwei mögliche Reaktionswege erfolgen. Entweder wird das Rhodium von den Hydroxylgruppen des Trägers nach dem Reaktionsschema (1) Freisetzung von Wasserstoff oxidiert,



oder die Oxidation erfolgt durch dissoziative CO-Bindung (2)



Durch die Bildung von Graphit aus dem RhC (3) kann das restliche Rh^0 nach Schema (2) ebenfalls zu Rh^{1+} oxidiert werden.



Gaschromatographische Messungen /74/ zeigen jedoch keine Wasserstoffentwicklung an. Folglich scheidet Reaktionsweg (1) in dieser Form aus.

Obwohl die CO-Adsorption auf metallischem Rhodium bei 300 K nicht dissoziativ ist /76/, wird dies auf kleinen Rhodiumteilchen nicht ausgeschlossen. Die Tieftemperaturexperimente von Primet /64/ belegen dies anschaulich.

Die CO-Behandlung bei 77 K ergibt im Frequenzbereich unterhalb von 2000 cm^{-1} einen einzelnen Peak bei 2075 cm^{-1} . Wird die Adsorptionstemperatur gesteigert, beginnen sich ab 200 K Banden bei 2095 cm^{-1} und 2028 cm^{-1} zu bilden, die ihre maximale Intensität nach einer Stunde Kontaktzeit bei 300 K erreichen. Das Spektrum ist dann identisch mit dem, das durch die CO-Behandlung einer frisch reduzierten Probe bei 300 K erhalten wird. Diese Messungen schließen zudem die Möglichkeit aus, daß Rh^{1+} anstelle von Rh^0 nach der Reduktion auf der Trägoberfläche vorhanden ist.

4. 2. Experimentelles

Das $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ wurde freundlicherweise von B.C. Gates zur Verfügung gestellt. Beim Trägermaterial handelt es sich um Conoco-Catapal mit einer spezifischen Oberfläche von $190 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und einem Metallgehalt von 0,7 %. Die daraus erzeugten Preßlinge wurden erst vor Beginn der Messung in strömendem Wasserstoff bei 473 K eine Stunde in der Meßzelle reduziert. Die Aufheizrate betrug 10 Kmin^{-1} , die Durchflußgeschwindig-

keit des Wasserstoffs $50 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$. Nach der thermischen Behandlung wurde die Probe in Wasserstoff auf 77 K abgekühlt und anschließend evakuiert.

TEM-Aufnahmen von Tesche /78/ einer bei 473 K reduzierten Probe zeigen eine hochdisperse Verteilung von Rhodiumteilchen, wobei die durchschnittliche Teilchengröße unter 1 nm liegt.

4. 3. Ergebnisse

Abbildung 4.1. zeigt das Spektrum nach der CO-Adsorption bei 77 K in 40 Torr CO. Deutlich sind zwei intensive Banden bei 2145 cm^{-1} und 2058 cm^{-1} erkennbar, die durch eine Verlängerung der Adsorptionszeit keine Intensitätserhöhung erfahren. Wird bei 77 K eine Minute desorbiert, wird die 2145 cm^{-1} Bande vollständig abgebaut, während die zweite Bande eine geringfügige Verschiebung um 3 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen zeigt. Eine Formänderung wird dagegen nicht beobachtet (Abb. 4.1.c).

Im Anschluß daran wurde die Zelle von der Diffusionspumpe abgetrennt und die Kühlung abgeschaltet. Während der beginnenden Erwärmung wurden ständig Spektren registriert. Ab 200 K entwickeln sich zwei zusätzliche Maxima bei 2085 cm^{-1} und 2015 cm^{-1} , die bei 240 K deutlich ausgeprägt sind (Abb. 4.1.d,e). Die beiden Banden wachsen mit zunehmender Temperatur auf Kosten der 2055 cm^{-1} Bande, die ab 295 K nicht mehr erkennbar ist (Abb. 4.1.f). Eine erneute 10-minütige CO-Behandlung ($P_{\text{CO}} = 40 \text{ Torr}$) verursacht nur eine geringfügige Verstärkung der Banden bei 2085 cm^{-1} und 2013 cm^{-1} (Abb. 4.2.a).

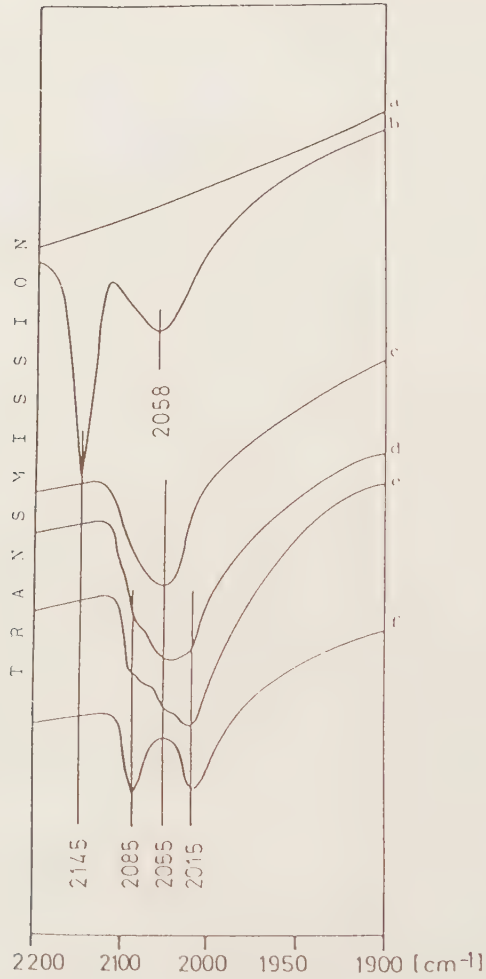


Abb. 4. 1. CO-Adsorption an $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Reduktionstemperatur 473 K

a.) Basisspektrum

b.) 40 Torr CO bei 77 K.

c.) 1 Min. evakuiert bei 77 K.

d.) Spektrum bei 200 K.

e.) Spektrum bei 240 K.

f.) Spektrum bei 300 K.

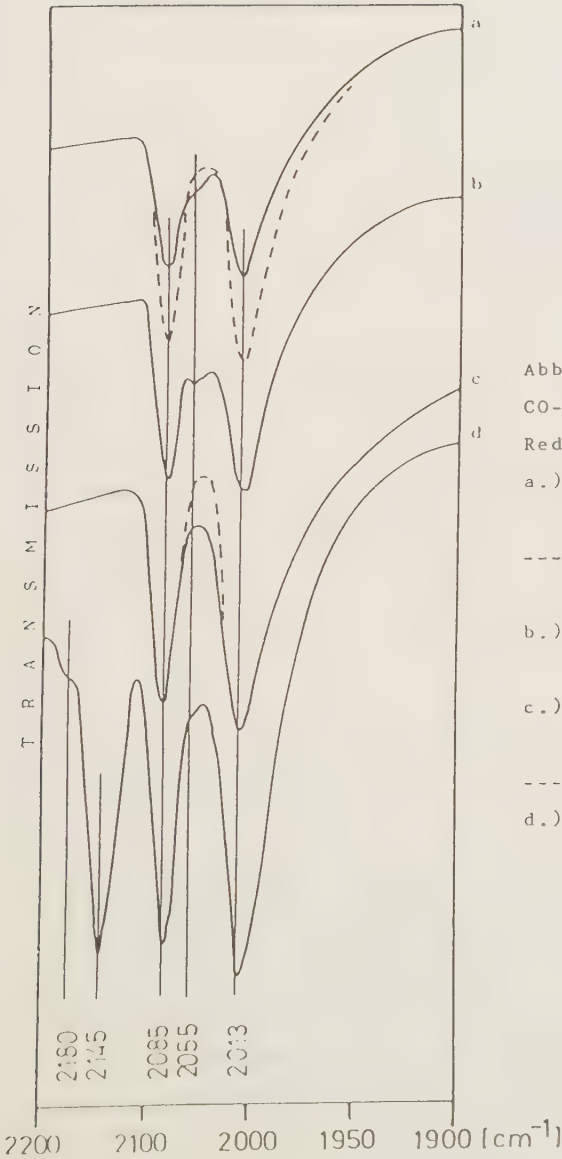


Abb. 4.2.

CO-Adsorption an $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$.
Reduktionstemperatur 473 K.

a.) 40 Torr CO bei 300 K,
 $t = 10$ Minuten.

--- 40 Torr CO bei 373 K,
 $t = 5$ Minuten.

b.) 40 Torr CO bei 300 K,
 $t = 16$ Stunden.

c.) Evakuiert bei 300 K,
 $t = 15$ Minuten,

--- $t = 30$ Minuten.

d.) 40 Torr CO bei 77 K.

Erhöht man die Temperatur in Gegenwart von CO auf 373 K ($t = 5$ Minuten), so wird eine wesentliche Intensitätszunahme bei der Banden registriert (Abb. 4.2.b).

Ein überraschendes Ergebnis zeigt das Spektrum nach einer 16-stündigen CO-Behandlung ($P_{CO} = 40$ Torr). Im IR-Spektrum ist deutlich ein Maximum bei 2055 cm^{-1} erkennbar, welches sich durch 30-minütiges Evakuieren bei 300 K wieder beseitigen läßt (Abb. 4.2.c,d).

In einem weiteren Experiment ist das Verhalten von Rh/Al₂O₃ beim erneuten Abkühlen in CO untersucht worden. Dazu wurde die Probe in 40 Torr CO abgekühlt und bei 80 K ein Spektrum registriert. Darin wird neben den bei 300 K bereits vorhandenen Banden (2085 cm^{-1} und 2013 cm^{-1}) nur eine zusätzliche Bande bei 2145 cm^{-1} mit einer Schulter um 2180 cm^{-1} registriert (Abb. 4.2.e).

4. 3. 1. Diskussion der Ergebnisse

Die Interpretation des Spektrums bei 77 K (Abb. 4.1.b) erfolgt analog zu der von Primet /64/. Wie im vorigen Kapitel bereits ausgeführt wurde, ist die Bande bei 2145 cm^{-1} auf eine Form von physisorbiertem CO zurückzuführen, welches bereits durch kurzzeitiges Evakuieren vollständig desorbiert werden kann. Die Schwingungsfrequenz des auf γ -Al₂O₃ chemisorbiertem CO liegt bei höherer Frequenz und wird beim Abkühlen in CO als Schulter um 2180 cm^{-1} sichtbar (Abb. 4.2.d).

Die Bande bei 2058 cm^{-1} ist eindeutig linear auf Rh⁰ chemi-

sorbiertem CO zuzuordnen. Übersteigt die Temperatur 200 K, beginnen sich zwei Banden bei 2085 cm^{-1} und 2013 cm^{-1} auszubilden während die ursprüngliche Bande abgebaut wird.

Sowohl Primet /64/ als auch Yates et al. /77/ berichten über das Einsetzen dieses Vorgangs ab 200 K bzw. 180 K, der bei 300 K abgeschlossen ist. In diesem Temperaturbereich setzt offensichtlich die Dissoziation von CO-Molekülen mit gleichzeitiger Oxidation des Rh^0 nach Reaktionsschema (2) ein.

Die Möglichkeit, daß die Dissoziation früher beginnt und die CO-Anlagerung erst um 200 K stattfindet, wird durch Untersuchungen von Wang et al. /63/ ausgeschlossen. Diese Autoren kühlten einen bei 300 K mit O_2 oxidierten $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysator auf 90 K ab und behandelten ihn bei dieser Temperatur mit CO. Ihr IR-Spektrum zeigt deutlich die beiden intensiven Banden des $\text{Rh}^1+(\text{CO})_2$ bei 2100 cm^{-1} und 2032 cm^{-1} . Ein erneutes Abkühlen verursacht keine Veränderung des Spektrums. Daraus folgt, daß der vorher beschriebene Vorgang nicht reversibel ist.

Neben den beiden Dicarbonylbanden kann man bei 80 K nur physisorbiertes ($\nu_{\text{CO}} = 2145\text{ cm}^{-1}$) und am Träger gebundenes CO ($\nu_{\text{CO}} = 2180\text{ cm}^{-1}$) erkennen.

Wie bereits erwähnt wurde, ergibt sich nach einer länger dauernden CO-Behandlung ($P_{\text{CO}} = 40\text{ Torr}$, $t = 16\text{ Std.}$) eine bemerkenswerte Änderung. Im IR-Spektrum ist deutlich ein Peak um 2055 cm^{-1} zu erkennen, der bei 300 K durch Evakuieren nicht entfernt werden kann. Van't Blik et al. /75/ beschreiben ein ähnliches Verhalten bei einer Desorptionstemperatur von 573 K. Sie vermuten eine reduktive Desorption, welche zu einer Wiederherstellung der Metallkristallite nach Reaktionsschema (4) führt.



Inwieweit dieser Vorgang bereits bei 300 K ablaufen kann, bedarf weiterer Messungen.

4. 4. Zusammenfassung:

- 1) Eine Reduktionstemperatur von 473 K ist ausreichend, eine hochdisperse, homogene Verteilung von Rh^0 -Kristalliten mit einem Durchmesser kleiner als 1 nm zu erzeugen.
- 2) Um 200 K setzt mit CO eine oxidative Trennung der Rh-Rh-Bindungen unter Bildung von $\text{Rh}^{1+}(\text{CO})_2$ ein.
- 3) Unter gewissen Bedingungen ist es möglich, diesen Vorgang umzukehren.

5. Cu/Al₂O₃

Die Untersuchung von geträgerten Kupferkatalysatoren ist ein Teil des Programms zur Charakterisierung von Os-Cu-Katalysatoren. Anhand der IR- bzw. TDS-Daten soll eine bessere Beschreibung der bimetallischen Katalysatoren ermöglicht werden.

5. 1. Einleitung

Neben der katalytischen Aktivität bei Oxidationsreaktionen /80/ und der Alkandehydrierung /81/ spielen Kupferionen auch eine wichtige Rolle als mögliche Bestandteile für Abgaskatalysatoren, vor allem für die Oxidation von CO zu CO₂ bzw. die Reduktion von NO /51,82-84/ zu N₂ und H₂O. Die Vielzahl der Anwendungsgebiete hat zu einer intensiven Untersuchung mit verschiedenen physiko-chemischen Methoden geführt. Sie umfassen u. a. EXAFS- /85/, XRD- /85,87/, ESR- /85-89/, XPS- /85,90,109/, SIMS- /91/, ISS- /92/, Chemisorptions- /93/ sowie IR-spektroskopische Messungen /51,85,94, 95/. Diese, und speziell die ausführlichen Arbeiten von Friedman et al. /85/ führen zur folgenden Beschreibung des Systems Cu/Al₂O₃:

- 1) Bei einem Gehalt von weniger als 4 Gew.% Cu pro 100 m²g⁻¹ Al₂O₃ Oberfläche und einer Kalzinierungstemperatur unterhalb von 773 K (t < 12 Std.) entstehen keine nachweisbaren Kupferphasen.
- 2) Niedrigere Kalzinierungstemperaturen (t < 873 K) und höhere

Kupferkonzentrationen (4% pro $100\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) führen zur Bildung von CuO . Ein Volumenspinell (CuAl_2O_4) kann nicht beobachtet werden.

- 3) Kalzinierungstemperaturen von 1173 K führen dagegen zur Spinellbildung (CuAl_2O_4) und zur Umwandlung des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Im Gegensatz zu XPS /90/ (die $2p_{3/2}$ Bindungsenergien sind für Cu^0 und Cu^{1+} identisch) lassen sich die Oxidationsstufen des Kupfers mit Hilfe der IR-Spektroskopie unter Verwendung von CO als Sondenmolekül unterscheiden. In der Tabelle 5.1. ist eine Auswahl von Literaturwerten wiedergegeben.

5. 2. Experimentelles

5. 2. 1. Herstellung des Katalysators

Die Präparation der Kupferkatalysatoren erfolgte nach der Imprägnierungsmethode aus einer wässrigen Kupfernitratlösung ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) mit bekannter Kupferkonzentration und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Alon C). Die sich aus der Lösung und dem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ergebende pastenähnliche Masse wird über Nacht im Trockenschrank bei 313 K getrocknet. Die Menge an $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wurde so gewählt, daß sich nach dem Trocknen ein Gehalt von $1\text{ Gew.}\%$ Cu ergibt. Die H_2 -Behandlung der Proben erfolgte in situ in der IR-Meßzelle in strömenden Wasserstoff ($50\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$) mit einer konstanten Aufheizrate von 10 Kmin^{-1} . Nach dem Erreichen der gewünschten Endtemperatur wurde die Behandlung 90

Tab. 5. 1. Bandenpositionen von CO an Kupfer

Probe	$\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$	Lit.
Cu(100)	2088	95
Cu(111)	2070	95
Cu(311)	2103	95
Cu(755)	2106	95
Cu-Film	2105	96
Cu-Film (Glas)	2102	95
Cu-Film (Al_2O_3)	2106	95
$\text{Cu}^{1+}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1)	2124	95
$\text{Cu}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2)	2108	95
$\text{Cu}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$	2110	97
$\text{Cu}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$	2097	51
$\text{Cu}_2\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3)$	2125	51, 94
Cu_2O	2130	114
Cu^{1+} (CuO)	2135	116
CuO (SiO_2)	2173	129
CuO (SiO_2)	2170	105
CuO (SiO_2)	2136	115
CuO (Cu-Film)	2135	96
$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	2138	51, 94
CuO/SiO_2	2133	111
$\text{Cu}^{2+}/\text{SiO}_2$	2190	125
$\text{Cu}^{2+}/\text{ZnO}$	2172	150

(1) Reduktionstemperatur 413 K

(2) Reduktionstemperatur 623 K

Minuten fortgesetzt und anschließend 30 Minuten bei dieser Temperatur evakuiert. Die IR-Messungen nach der CO-Behandlung bei höheren Temperaturen können wegen des Aufbaus der Meßzelle nur bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

In den TDS-Messungen ist zur Reduktion ein H_2/He -Gasgemisch ($p = 720$ Torr) mit einem H_2 -Partialdruck von 100 Torr verwendet worden. Abweichend von den IR-Messungen betrug hier die Heizrate 15 Kmin^{-1} und anstelle des Evakuierens wurde 30 Minuten mit reinem Helium gespült.

5. 2. 2. IR-Untersuchungen an 1 CuAl

5. 2. 2. 1. H_2 -Behandlung bei 423 K

Nach der Behandlung mit 10 Torr CO erscheint im Bereich zwischen 2300 und 2000 cm^{-1} eine Absorptionsbande um 2125 cm^{-1} (Abb. 5.1.b), die durch eine mehrminütige Pumpzeit bei 300 K vollständig entfernt werden kann. Kühlt man die Probe dagegen in CO ab, so bildet sich ab 190 K und 150 K jeweils eine zusätzliche Bande um 2160 cm^{-1} (Abb. 5.1.c) bzw. 2188 cm^{-1} (Abb. 5.1.d).

Diese können, wie bereits in Kapitel 3.4.1. ausgeführt wurde, chemisorbiertem (2160 cm^{-1}) und an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gebundenem CO (2188 cm^{-1}) zugeordnet werden. Die Position der 2125 cm^{-1} Bande bleibt während des Abkühlens unverändert. Diese beiden zusätzlichen Peaks lassen sich durch einminütiges Evakuieren vollständig entfernen (Abb. 5.1.f), während die Hauptbande selbst nach einer Pumpzeit von 10 Minuten, wenn auch in re-

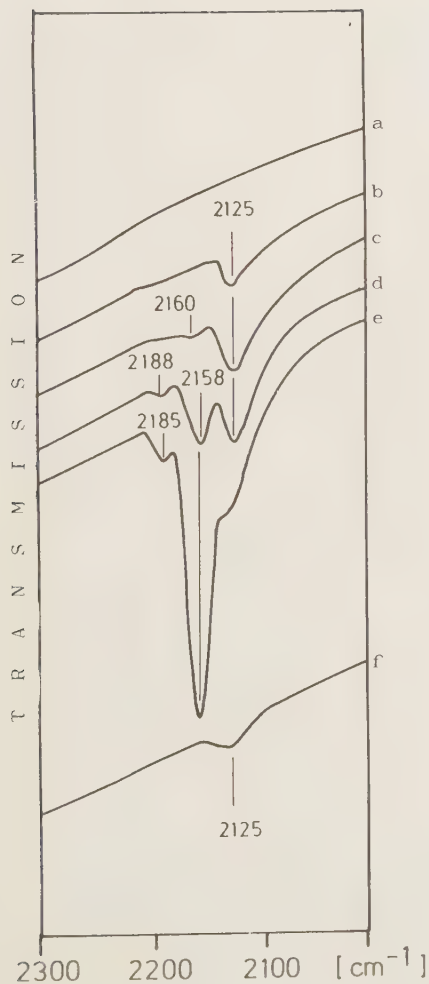


Abb. 5.1.

CO-Adsorption an 1 CuAl.

H₂-Behandlung bei 423 K.

a.) Basisspektrum.

b.) 10 Torr CO bei 273 K.

c.) 10 Torr CO bei 190 K.

d.) 10 Torr CO bei 150 K.

e.) 10 Torr CO bei 80 K.

f.) Evakuiert bei 300 K.

t = 1 Minute.

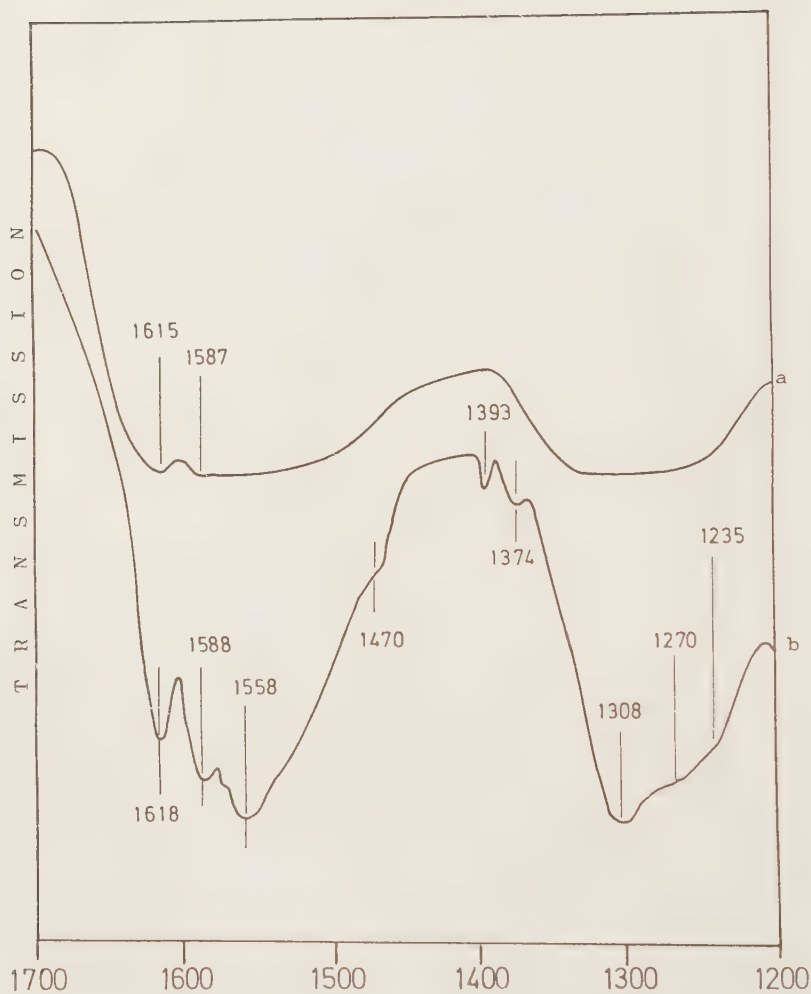


Abb. 5.2. IR-Spektren von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NO}_3^-$ und 1 CuAl.

H₂-Behandlung bei 423 K. Basisspektrum.

a.) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NO}_3^-$ b.) 1 CuAl

duziertem Umfang, im Spektrum noch erscheint.

Zum Vergleich ist auch das Adsorptionsverhalten einer nur thermisch behandelten Probe bestimmt worden. Anstelle der H_2 -Behandlung wurde ein neuer Preßling unter sonst identischen Bedingungen bei 423 K gepumpt ($P < 10^{-3}$ Torr). Die Adsorptionsspektren nach der CO-Behandlung unterscheiden sich auch bei tiefen Temperaturen nicht von denen der reduzierten Probe.

Daß sich die beiden Proben in ihrer Konstitution gleichen, erkennt man ebenfalls im Wellenzahlenbereich unterhalb von 2000 cm^{-1} . Sowohl im evakuierten als auch im reduzierten Zustand werden nahezu identische Spektren (Abb. 5.2.b) erhalten. Die Zuordnung dieser Banden bei 1618 cm^{-1} (vs), 1588 cm^{-1} (s), 1570 cm^{-1} (s), 1558 cm^{-1} (s), 1470 cm^{-1} (sh), 1393 cm^{-1} , 1374 cm^{-1} , 1308 cm^{-1} (s) 1270 cm^{-1} (sh) und 1235 cm^{-1} (sh) erfolgt in Abschnitt 5.3.1..

Nach der CO-Behandlung kann in diesem Frequenzbereich weder bei der reduzierten noch bei der evakuierten Probe eine Veränderung festgestellt werden.

5. 2. 2. 2. H_2 -Behandlung bei 573 K

Die CO-Adsorption bei 300 K verursacht eine einzelne Bande um 2123 cm^{-1} (Abb. 5.3.b), an deren niederfrequenter Flanke eine geringe Asymmetrie erkennbar ist. Während der Abkühlung in CO beobachtet man abermals das Auftreten zweier zusätzlicher Banden, deren Maxima bei 80 K um 2185 cm^{-1} bzw.

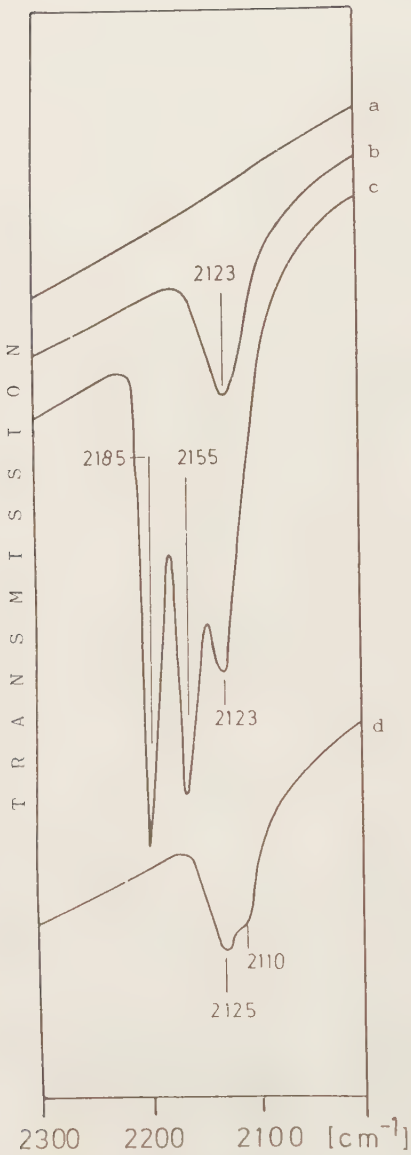


Abb. 5.3.

CO-Adsorption an 1 CuAl.

H₂-Behandlung bei 573 K.

a.) Basisspektrum

b.) 10 Torr CO bei 300 K.

c.) 10 Torr CO bei 80 K.

d.) Evakuiert bei 80 K,
t = 20 Minuten.

2155 cm^{-1} liegen (Abb. 5.3.c). Im Gegensatz zur H_2 -Vorbehandlung bei 423 K bildet sich die höherfrequente Bande zuerst ($T = 220 \text{ K}$). Dies ist auf die, bei der erhöhten Behandlungstemperatur vermehrten Bildung kationischer Zentren auf dem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zurückzuführen. Physisorbiertes CO (2155 cm^{-1}) wird dagegen unverändert ab ca. 190 K nachgewiesen.

Die Bande um 2125 cm^{-1} , die nach der CO-Adsorption bei 300 K im IR-Spektrum erscheint, kann nach einer mehrminütigen Desorption bei Raumtemperatur nicht mehr registriert werden. Bei 80 K wird sie dagegen selbst durch 20-minütiges Abpumpen nicht vollständig entfernt. Stattdessen beobachtet man eine ausgeprägte Schulter um 2110 cm^{-1} (Abb. 5.3.d). Diese Tatsache kann nur durch einen verstärkten Intensitätsrückgang des höherfrequenten Anteils (2125 cm^{-1}) erklärt werden. Wird die Adsorptionstemperatur nach einer erneuten Reduktion auf 373 K gesteigert, bildet sich ebenfalls eine Schulter um 2110 cm^{-1} , während die Position der Hauptbande unverändert ist (Abb. 5.4.c). Erhöht man die Behandlungstemperatur auf 473 K bzw. 573 K, beobachtet man eine deutliche Vergrößerung der 2125 cm^{-1} Bande. Die Intensität nimmt nach der Erhöhung der Vorbehandlungstemperatur von 373 K auf 473 K um den Faktor 4 und nach der Erhöhung auf 573 K um den Faktor 16 zu (Abb. 5.4.d-e). Bedingt durch das starke Anwachsen dieser Bande wird die Schulter um 2110 cm^{-1} vollständig überlagert. Durch Evakuieren bei Raumtemperatur erreicht man selbst nach einer Pumpzeit von 30 Minuten nur einen partiellen Abbau. Eine Schulter um 2110 cm^{-1} läßt sich dabei nicht separieren. Erreicht die Desorptionstemperatur die Adsorptionstemperatur, so erhält man bereits nach wenigen Minuten wieder das Ausgangsspektrum.

Unterhalb von 2000 cm^{-1} verursacht die Erhöhung der H_2 -Vor-

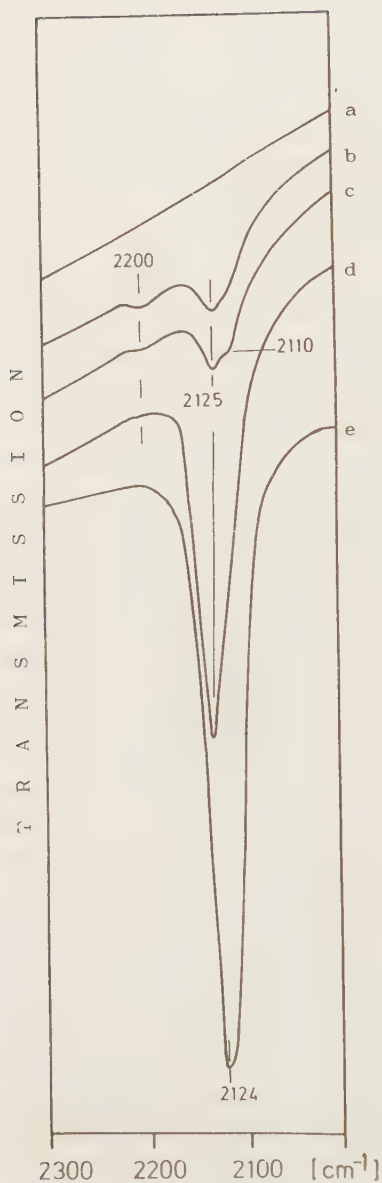


Abb. 5.4.

CO-Adsorption an 1 CuAl.

H₂-Behandlung bei 573 K.

Adsorptionsdauer 15 Min.

a.) Basisspektrum

b.) 10 Torr CO bei 300 K.

c.) 10 Torr CO bei 373 K.

d.) 10 Torr CO bei 473 K.

e.) 10 Torr CO bei 573 K.

Spektren wurden jeweils

bei 300 K registriert.

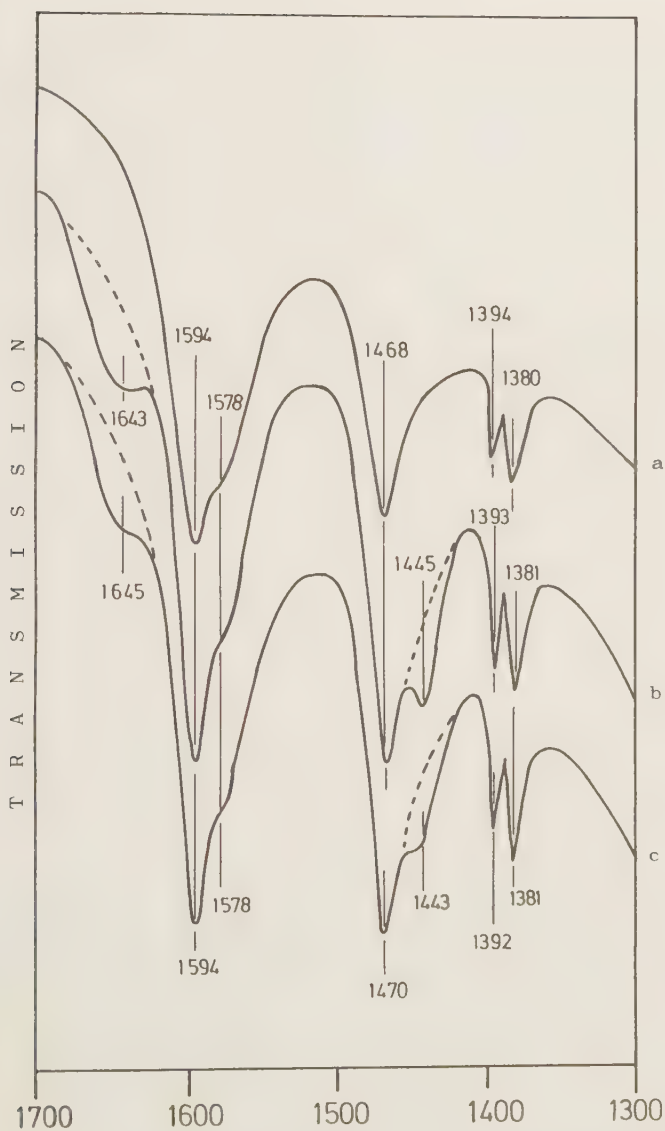


Abb. 5.5. CO-Adsorption an 1 CuAl. H₂-Behandlung bei 573 K. Adsorptionsdauer 15 Min., a.) Basisspektrum. b.) 10 Torr CO bei 373 K. --- 15 Min. evakuiert bei 373 K. c.) 10 Torr CO bei 473 K. --- 15 Min. evakuiert bei 473 K.

behandlungstemperatur von 423 K auf 573 K eine Vereinfachung des Spektrums. Von den ursprünglichen Banden verbleiben nur die Maxima bei 1594 cm^{-1} (s), 1578 cm^{-1} (sh), 1468 cm^{-1} (s), 1344 cm^{-1} (m), 1380 cm^{-1} (m) und 1255 cm^{-1} (w) (Abb. 5.5.a). Die CO-Adsorption bei 300 K verursacht keine erkennbare Veränderung in diesem Bereich. Wird die Temperatur auf 373 K erhöht, so erscheinen zwei zusätzliche Peaks um 1643 cm^{-1} und 1445 cm^{-1} (Abb. 5.5.b). Wie im Kapitel 6.2.2.4. ausgeführt wird, handelt es sich dabei um die symmetrische bzw. asymmetrische Streckschwingung eines Bikarbonats. Dieses wird durch mehrminütiges Evakuieren bei 373 K vollständig zersetzt. Die gleichen Resultate erzielt man auch bei Adsorptionstemperaturen von 473 K (Abb. 5.5.c) und 573 K (nicht abgebildet). Formiatbildung kann nicht nachgewiesen werden.

5. 2. 2. 3. H_2 -Behandlung bei 673 K

Unabhängig von der CO-Adsorptionstemperatur (300 K, 473 K, 673 K) registriert man nach der CO-Behandlung ($t = 15\text{ Min.}$, $P_{\text{CO}} = 10\text{ Torr}$) eine Bande mit einem Maximum um 2126 cm^{-1} . Im Gegensatz zu den Ergebnissen unter 5.2.2.2. nimmt die Intensität durch die Temperaturerhöhung nur geringfügig zu. Auch hier liegt die Vermutung nahe, daß dieser intensiven Bande ein zweiter Peak auf der niederfrequenten Seite überlagert ist.

Im Gegensatz zu den bis 573 K vorbehandelten Proben kann die Bande selbst dann nicht vollständig entfernt werden, wenn die Desorptionstemperatur gleich der Adsorptionstemperatur ist. Stattdessen bewirkt der teilweise Intensitätsrückgang

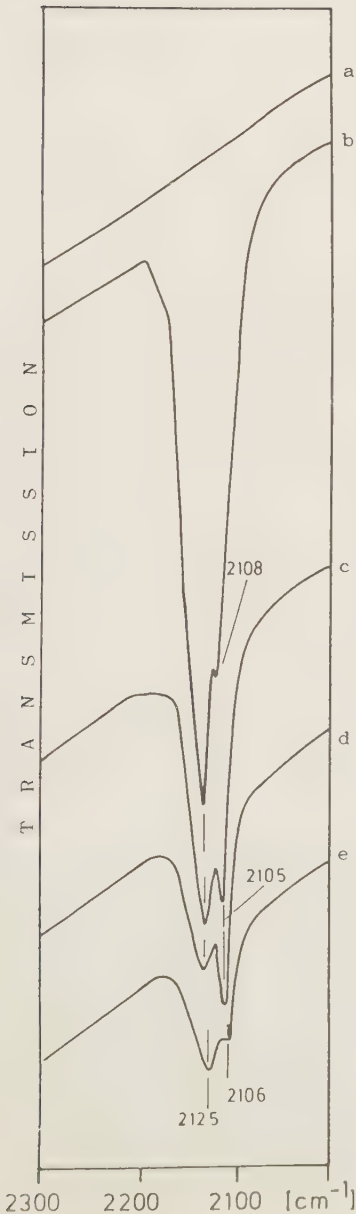


Abb. 5.6.

CO-Desorption an 1 CuAl.

H₂-Behandlung bei 673 K.

Werte für vorausgegangene

CO-Adsorption in Klammer.

Alle IR-Spektren bei 300 K
gemessen.

a.) Basisspektrum.

b.) Evakuiert bei 300 K,
t = 15 Min. (10 Torr CO,
15 Minuten, 300 K).

c.) Evakuiert bei 473 K,
t = 30 Min. (10 Torr CO,
15 Minuten, 473 K).

d.) Evakuiert bei 473 K,
t = 15 Min. (10 Torr CO,
15 Minuten, 673 K).

e.) Evakuiert bei 673 K
t = 15 Min. (im Anschluß
an d.).

die Aufhebung der Überlagerung der niederfrequenten Bande. Diese zeigt ein Maximum im Bereich zwischen 2105 cm^{-1} und 2108 cm^{-1} . In der Abb. 5.6.b-e sind einige Desorptionsspektren nach unterschiedlichen Adsorptionstemperaturen wiedergegeben.

Nach 60-minütigem Evakuieren ($T = 300\text{ K}$) einer mit CO bei Raumtemperatur vorbehandelten Probe zeigt sich eine dominante Bande bei 2125 cm^{-1} und ein intensitätsschwächeres Maximum um 2108 cm^{-1} (Abb. 5.6.b).

Nach der Erhöhung der CO Adsorptions- sowie der Desorptionstemperatur auf 473 K ($t = 30\text{ Min.}$) erreicht das Maximum um 2105 cm^{-1} nahezu die gleiche Intensität (Abb. 5.6.c).

Behandelt man mit CO bei 673 K und evakuiert für 15 Minuten bei 473 K , so übertrifft die Intensität der 2105 cm^{-1} Bande die der 2125 cm^{-1} Bande (Abb. 5.6.d).

Noch höhere Desorptionstemperaturen ($T = 673\text{ K}$) verursachen dagegen einen Rückgang der Bande bei 2105 cm^{-1} , während die 2125 cm^{-1} Bande kaum eine Veränderung zeigt.

Wie schon unter 5.2.2.1. wurde auch hier als Vergleich eine neue Probe 90 Minuten bei 673 K evakuiert. Die damit verknüpfte Erwartung CO auf CuO nachweisen zu können, hat sich nicht erfüllt.

Die Adsorptions- bzw. Desorptionsspektren unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der reduzierten Probe. Bereits nach der RT-Behandlung ($P_{\text{CO}} = 10\text{ Torr}$) erscheint eine Bande um 2123 cm^{-1} mit einer schwach ausgeprägten Schulter um 2109 cm^{-1} . Durch Evakuieren bei 300 K lassen sich zwei separate Maxima (um 2125 cm^{-1} und 2105 cm^{-1}) erzielen. Mit zunehmender Adsorptionstemperatur wächst die Intensität der Hauptbande, wobei sie sich bei 673 K etwas mehr als verdoppelt hat. Die Position der Bande bewegt sich dabei zwischen 2122 cm^{-1} und 2125 cm^{-1} , die der Schulter zwischen 2106 cm^{-1}

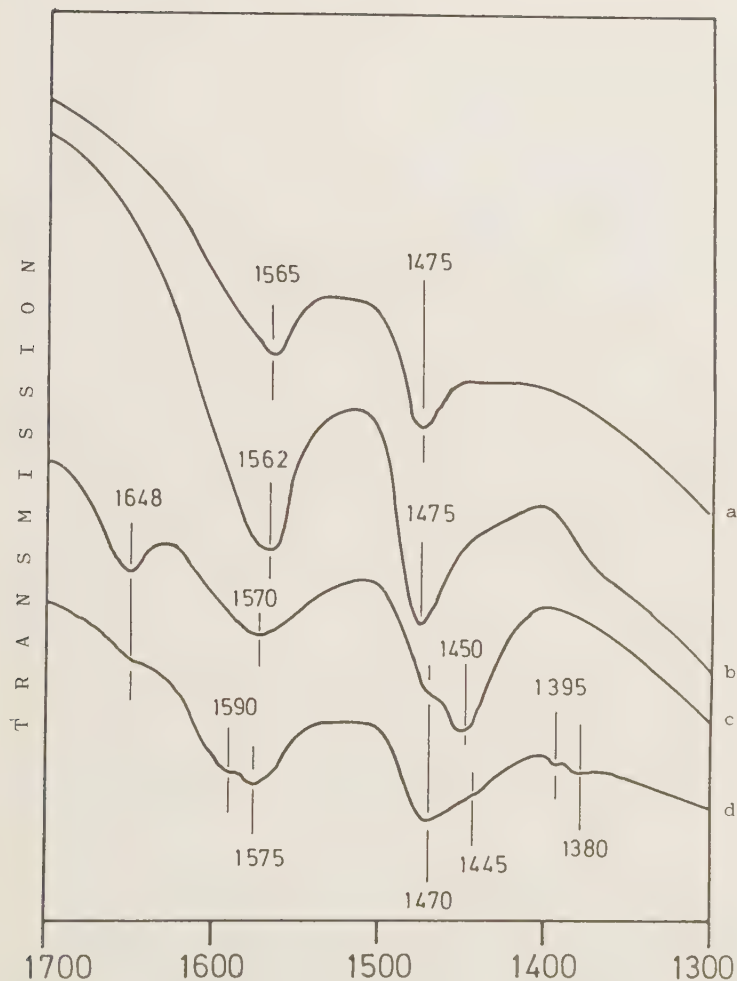


Abb. 5.7. CO-Adsorption an 1 CuAl. Adsorptionsdauer 15 Minuten.

H₂-Behandlung bei 673 K. IR-Spektren bei 300 K registriert.

a.) Vergleichsspektrum γ -Al₂O₃. b.) Basisspektrum 1 CuAl.

c.) 10 Torr CO bei 473 K.

d.) 10 Torr CO bei 673 K.

und 2110 cm^{-1} .

Im Bereich unterhalb von 2000 cm^{-1} verbleiben nach der H_2 -Behandlung nur noch zwei Banden bei 1562 cm^{-1} und 1475 cm^{-1} (Abb. 5.7.b).

Mit NO_3^- behandeltes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zeigt unter den gleichen Reduktionsbedingungen vergleichbare Maxima um 1565 cm^{-1} und 1475 cm^{-1} (Abb. 5.7.a). Mit CO kann unterhalb von 373 K keine Veränderung beobachtet werden. Bei höheren Temperaturen bildet sich auf der Oberfläche Bicarbonat, daß sich aufgrund der Maxima bei 1648 cm^{-1} ($\nu_{\text{asym C=O}}$), 1450 cm^{-1} ($\nu_{\text{sym C=O}}$) (Abb. 5.7.c) und 1230 cm^{-1} ($\delta_{\text{O-H}}$; nicht gezeichnet) nachweisen läßt. Der vollständige Abbau erfolgt erst bei Temperaturen oberhalb von 373 K . Ab 673 K läßt sich mit CO neben Bicarbonat auch die Bildung von Formiat nachweisen (Abb. 5.7.d; $\nu_{\text{asym C=O}} = 1590\text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{CH}} = 1395\text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{sym C=O}} 1380\text{ cm}^{-1}$). Für die Zersetzung des Formiats ist eine Reduktion mit H_2 bei 673 K nötig.

5. 2. 3. TDS-Untersuchungen an 1 CuAl

5. 2. 3. 1. TPD des unbehandelten Cu/Al₂O₃

Während der programmierten thermischen Desorption (bis 763 K) wurden, wie beim $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NO}_3^-$, die Massen 18 (H_2O), 30 (NO), 44 (N_2O bzw. CO_2) und 46 (NO_2) registriert.

In der Abbildung 5.8. ist die Entwicklung der einzelnen Massen wiedergegeben. Es sei noch darauf hingewiesen, daß NO_2 im Vergleich zu den anderen Massen in wesentlich geringerem

Umfang auftritt (Maßstab der Abbildung beachten).

a) H_2O

Die H_2O -Entwicklung beginnt bei 373 K und nimmt bis 613 K (anfänglich stärker) zu. Danach sinkt sie bis zum Abbruch der TPD, ohne daß der Anfangswert wieder erreicht wird.

b) NO

Vor der starken Zunahme ab 433 K beobachtet man ein vorge-lagertes, kleines Maximum um 413 K. Bis 553 K bleibt die NO -Menge fast unverändert und steigt anschließend bis 733 K stark an. Von 733 K bis 763 K sinkt sie um ca 30 % ab.

c) $M44$

Die Masse 44 läßt sich ab 413 K nachweisen. Bis 545 K nimmt die freigesetzte Menge deutlich zu und fällt bis 660 K wieder um 80 %. Bis zum Ende des Experiments (763 K) nimmt sie dagegen nur noch geringfügig ab.

d) NO_2

Die Bildung von NO_2 setzt bei 423 K ein und erreicht zwischen 513 K und 600 K einen nahezu konstanten Wert. Danach erfolgt ein steiler Anstieg bis 753 K. Ob hier ein Maximum erreicht wird oder ob der beobachtete Rückgang auf die gegen Ende des Temperaturprogramms (763 K) sinkende Heizleistung zurückzuführen ist, kann nicht unterschieden werden.

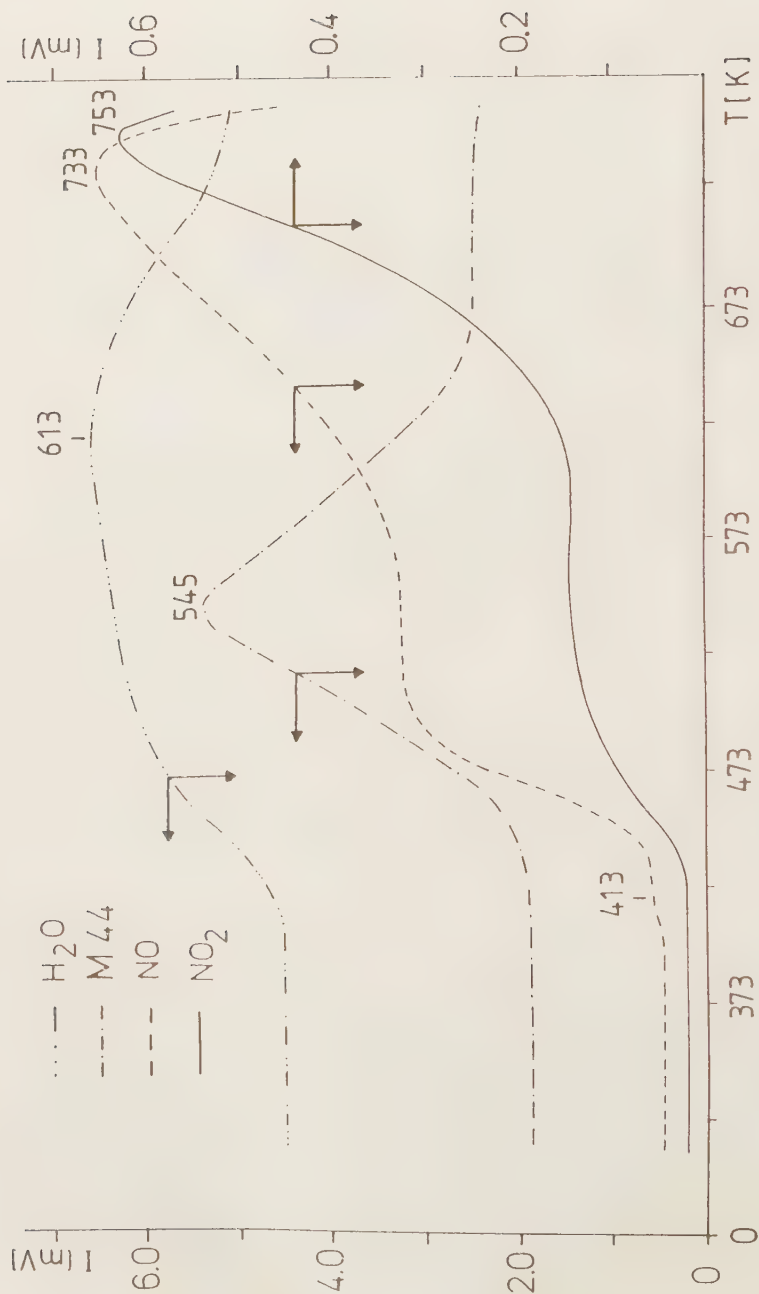


Abb. 5.8. TPD einer unbehandelten $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Probe

Nach dem Abkühlen wurde die Probe einer TPR unterzogen. Anstelle der Masse 46 (NO_2) wurde während der Reduktion die Masse 15 (CH_3) registriert. Die Erwartung einer starken Wasserbildung infolge der Reduktion von CuO bzw. Cu_2O wurde nicht erfüllt. H_2O läßt sich erst ab ca. 750 K nachweisen und nimmt bis 773 K zu. Wahrscheinlich wird das durch die Reduktion gebildete Wasser vom Al_2O_3 gebunden. CH_3 -Bruchstücke werden nicht beobachtet. Das gleiche Verhalten wird auch an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NO}_3$ während der Reduktion beobachtet.

5. 2. 3. 2. TPD nach isothermer CO Adsorption

Vor jeder CO -Behandlung wurde die Probe im Reaktor mit einem He/H_2 Gasgemisch reduziert ($p_{\text{H}_2} = 100$ Torr; $T = 673$ K). Die Adsorptionsdauer betrug 30 Minuten, die Temperaturen 308 K, 373 K, 473 K und 573 K. Auffallend bei 308 K bzw. 373 K ist eine zusätzlich zur Laufzeit auftretende Zeitverzögerung zwischen dem Zuschalten und dem Auftreten von CO im Massenspektrometer. Sie beträgt im ersten Fall über 20 Sekunden und im zweiten ca. 10 Sekunden. Parallel dazu läßt sich bei Adsorptionstemperaturen oberhalb von 308 K CO_2 nachweisen. Während die gebildete CO_2 Menge bei 373 K noch gering ist, beobachtet man bei 473 K und 573 K eine verstärkte Zunahme in den ersten 10 Minuten. Eine Abnahme an CO_2 tritt innerhalb von 30 Minuten nicht auf.

Der Vergleich mit den analogen Untersuchungen an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NO}_3^-$ zeigt, daß dieses sich in einigen Punkten von 1 CuAl unterscheidet.

- 1) CO erscheint an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NO}_3^-$ bei allen Adsorptionstemperaturen ohne Zeitverzögerung (abgesehen von der Laufzeit) im Massenspektrogramm.
- 2) Bei allen Adsorptionstemperaturen wird CO_2 gebildet. Bei 308 K und 373 K erscheint mit CO sofort CO_2 , dessen Menge während der gemessenen 30 Minuten konstant bleibt. Ab 473 K steigt die Menge ca. 10 Minuten kontinuierlich an und bleibt dann unverändert. Bei 573 K erfolgt eine starke CO_2 -Entwicklung innerhalb der ersten 3 Minuten, die dann innerhalb von 45 Minuten um über 50 % wieder absinkt.

Während der auf die isotherme Adsorption folgenden temperaturprogrammierten Desorption wurden die Massen 15 ($-\text{CH}_3$), 18 H_2O und 46 (CO_2) registriert.

Wie auch beim $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NO}_3^-$ (siehe Tab. 3.3.) wird nur die Bildung von CO_2 beobachtet. Die TDS-Spektren sind in der Abbildung 5.9. wiedergegeben, die Lage der Temperaturmaxima sowie die Peakintensitäten sind in der Tabelle 5.2. zusammengefaßt.

Die Änderung der Adsorptionstemperatur hat keinen Einfluß auf das Desorptionsmaximum des CO_2 . Nach der Vorbehandlung bei 308 K und 368 K erscheint ein schwaches Maximum um 473 K. Erhöht man die Behandlungstemperatur auf 473 K, beobachtet man ein schwaches Maximum um 573 K.

Die langsame Abnahme an CO_2 während der ersten beiden Messungen deutet ebenfalls auf ein überlagertes Maximum um 570 K hin. Höhere Adsorptionstemperaturen (573 K) führen ebenfalls zu, wenn auch geringerer, CO_2 -Bildung während der TPD, doch läßt sich hier kein Maximum erkennen.

Das TPD-Spektrum zeigt dabei keinerlei Entwicklung von H_2O ,

CH₄ bzw. CO₂ an.

Tab. 5.2. TPD nach isothermer CO-Adsorption

Adsorptionstemperatur (K)	308	373	473	573
TPD (1 CuAl)				
Maximum CO ₂ (K)	478	473	565	wenig CO ₂
Intensität (mV)	.37	.32	.13	
TPD (γ -Al ₂ O ₃ /NO ₃ ⁻)				
Maximum CO ₂ (K)	575	579-623	571	
Intensität (mV)	.17	.21	.22	

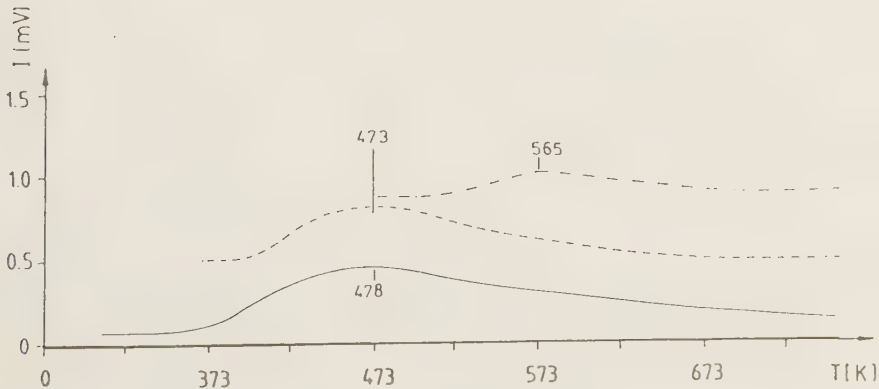


Abb. 5.9. TPD nach isothermer CO-Adsorption bei
 ----- 300 K, - - - - 373 K, - · - · - 473 K.
 CO₂ Entwicklung.

5. 2. 3. 3. TPR nach isothermer CO-Adsorption

Die Versuchsbedingungen sind identisch mit denen unter Abschnitt 5.2.3.2. beschriebenen. Auch hier registriert man, unabhängig von der Vorbehandlungstemperatur (300 K; 373 K), ein CO₂-Maximum bei 468 K (Abb. 5.10. bzw. Tabelle 5.3). Im Gegensatz zur thermischen Desorption ist die Bildung von CO₂ bis 573 K beendet (gegenüber ca. 673 K).

Wählt man als Adsorptionstemperatur 573 K, so entsteht sofort nach dem Zuschalten von Wasserstoff eine große Menge CO₂, die innerhalb von einigen Minuten wieder abklingt.

Während der anschließenden, temperaturprogrammierten Desorption entsteht nur noch wenig CO₂. Ein Maximum läßt sich dabei nicht zuordnen.

Tab. 5.3. TPR nach isothermer CO-Adsorption

Adsorptionstemp. (K)	300	373
----------------------	-----	-----

TPR

Maximum CO ₂ (K)	458-468	468
Intensität (mV)	.45	.85

CH₄ läßt sich in keinem Massenspektrum, H₂O oberhalb von 753 K nachweisen.

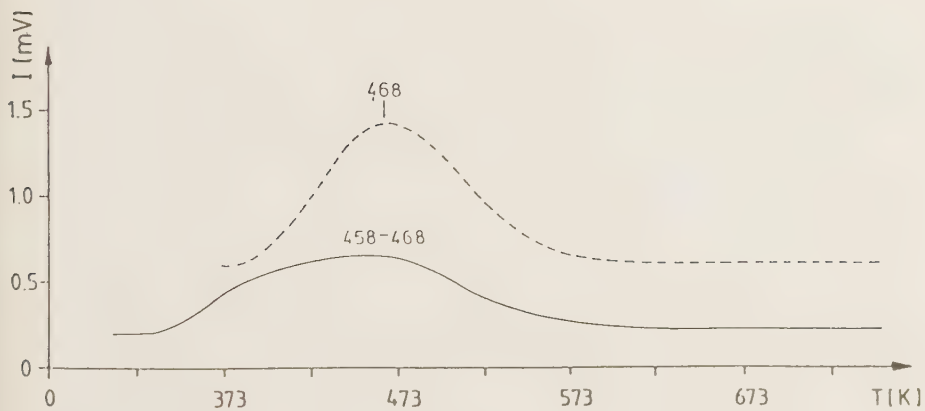


Abb. TPR nach isothermer CO-Adsorption
bei --- 300 K, - - - 373 K,
CO₂-Entwicklung.

5. 3. Diskussion der Ergebnisse

5. 3. 1. Adsorptionsmechanismus

Martini et al. /98/ haben die Adsorption von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei 300 K mit ESR untersucht. Anhand der paramagnetischen Daten zeigen sie, daß ein Ligand des $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ Oktaeders durch eine Al-O- bzw. Al-O-H Gruppe ersetzt wird. Die Symmetrie dieses Pseudooktaeders ist jedoch stark gestört und bewegt sich in Richtung quadratisch planar. Pierron, Rashkin und Roth /99/ gelang es, mit Hilfe der DTA die Zersetzungstemperatur des $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu bestimmen. Das Thermogramm für den bei 393 K getrockneten Katalysator (10,5 Gew.% Cu) zeigt bis zur Kalzinierungstemperatur von 773 K einen scharfen endothermen Peak um 533 K.

Reines $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ besitzt in diesem Bereich keine thermische Aktivität. Die XRD-Aufnahmen nach der Kalzinierung zeigen ausschließlich CuO an. Über andere mögliche Zersetzungsprodukte werden keine Aussagen gemacht.

Die durchgeführten TDS-Messungen erlauben eine detaillierte Aussage über das System $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ während des Kalzinierungsvorganges (Abb. 5. 9).

Außerdem wurde zum Vergleich nicht das reine Trägermaterial, sondern ein, mit NO_3^- behandeltes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ verwendet (siehe Abb. 3.5). Auf beiden TDS-Spektren lassen sich mehr oder weniger deutlich drei Bereiche unterscheiden:

Der erste Bereich erstreckt sich bis ca. 430 K und ist durch

ein NO Maximum um 410 K gekennzeichnet. Bei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NO}_3^-$ ist dieses besonders stark ausgeprägt, während am Kupferkatalysator nur geringe NO-Mengen beobachtet werden können.

Als mögliche Ursachen kommen folgende Reaktionen in Frage:

1) Zersetzung von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

Die Zersetzungstemperatur von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wird im Handbook of Chemistry and Physics /100/ mit 423 K angegeben.

2) Verdampfen von HNO_3

Erhitzt man verdünnte Salpetersäure, so konzentriert sie sich, da der entweichende Dampf prozentual mehr H_2O enthält als die Lösung. Mit steigender Temperatur nimmt der Gehalt an HNO_3 im Dampf zu, bis bei 395 K Dampf und Lösung die gleiche Konzentration an HNO_3 besitzen (azeotropes Gemisch) /101/. Im Massenspektrometer kann die Salpetersäure über die Bildung von NO-Bruchstücken nachgewiesen werden.

Die Tatsache, daß NO unterhalb von 400 K (bei $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NO}_3^-$ sogar unterhalb von 373 K) nachgewiesen werden kann, läßt vermuten, daß dieser NO-Peak aus dem Zerfall desorbierender HNO_3 und nicht aus der Zersetzung von oberflächlich gebildetem $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ stammt.

Der zweite Temperaturbereich zwischen 430 K und 620 K ist durch ein Maximum der Masse 44 gekennzeichnet. Gleichzeitig werden bereits beträchtliche Mengen an NO und bei der Kupferprobe an NO_2 gebildet. Obwohl CO_2 und N_2O die gleiche Masse besitzen, wird vor allem bei 1 CuAl auf das Vorliegen

von N_2O aus folgenden Gründen geschlossen.

- 1) Das Maximum bei 545 K liegt nur um ca 10 K höher als der von Pierron et al. /99/ mit Hilfe der DTA bestimmten Zersetzungstemperatur von geträgertem $Cu(NO_3)_2$.
- 2) Der Kurvenverlauf ist nahezu symmetrisch und besitzt ein scharfes Temperaturmaximum^m.
- 3) Gleichzeitig mit N_2O setzt auch die Bildung von NO und NO_2 (nicht beim $\gamma-Al_2O_3/NO_3^-$) ein. Deren Bildungsrate bleibt während des N_2O Maximums nahezu konstant.
- 4) Die TPD- bzw. TPR-Spektren zeigen nach der CO Adsorption (273 K bzw. 373 K) ein CO_2 Maximum bei 473 K. Auch anhand der IR-Daten (Abschnitt 5.2.2.) läßt sich nachweisen, daß nach der Desorption bei 473 K keine Carbonat bzw. Bicarbonatspezien mehr vor handen sind. Dagegen kann das gebildete Formiat in den IR-Spektren selbst nach einer 90-minütigen Wasserstoffbehandlung bei 573 K noch nachgewiesen werden (Abb. 5.5).

Der dritte Bereich erstreckt sich von 620 K bis 750 K. Er ist durch eine starke Zunahme an NO und NO_2 , bei gleichzeitiger N_2O Abnahme gekennzeichnet. Die Intensität beider Peaks läßt darauf schließen, daß hier die Hauptmenge an Nitrat (eventuell auch von gebildetem Nitrit) zersetzt wird.

Andererseits zeigen die IR-Spektren einer bei 673 K evakuierten Probe keine Nitrat- bzw. Nitritbanden (Spektrum nicht abgebildet). Daraus kann gefolgert werden, daß die Zersetzung bereits unterhalb von 673 K stattfindet, jedoch mit einer geringeren Geschwindigkeit.

Einige zusätzliche Aussagen ergeben sich aus den IR-spektroskopischen Daten:

Bei Nitrat- und Carbonationen /62/ lassen sich, je nach der Koordination, folgende Fälle unterscheiden:

- 1.) Freies unkoordiniertes NO_3^- .
- 2.) Über ein Sauerstoffatom gebundenes NO_3^- (einzähnig).
- 3.) Über zwei Sauerstoffatome gebundenes NO_3^- (zweizähnig).
- 4.) NO_3^- als Brücke zwischen zwei kationischen Zentren (verbrückt).

Sie unterscheiden sich in der Differenz der antisymmetrischen und symmetrischen Streckschwingung des NO_3^- . Die Werte von $\Delta\nu$ nehmen in der Reihe einzähnig < zweizähnig < verbrückt zu.

Eine Zusammenstellung von Literaturdaten wird in der Tabelle 5.4. wiedergegeben.

Um Verzerrungen und Überlagerungen durch physisorbiertes H_2O bzw. überschüssige HNO_3 zu vermeiden, wurde als niedrigste Vorbehandlungstemperatur 423 K gewählt (Abb. 5.2.b).

Auf der Grundlage der in Tab. 5.4. angegebenen Werte lassen sich die Banden einem verbrückten (1618 cm^{-1} und 1235 cm^{-1}), zweizähnigen (1588 cm^{-1} und 1270 cm^{-1}) und einem einzähnigen (1558 cm^{-1} und 1308 cm^{-1}) NO_3^- zuordnen. Die Peakmaxima bei 1393 cm^{-1} und 1374 cm^{-1} stammen von Formiat. Die ebenfalls zu Formiat gehörige Bande um 1590 cm^{-1} wird von den intensiven Nitratbanden überlagert.

Die verbleibenden Maxima bei 1570 cm^{-1} und 1470 cm^{-1} treten in allen Spektren mit einer Vorbehandlungstemperatur von weniger als 773 K auf und sind unabhängig von der CO-Ad- bzw. Desorptionstemperatur. Eine Zuordnung ist nicht möglich, doch werden als Ursache die in der Literatur mehrfach zitierten "Alumina"-Banden vermutet /51/. Die typischen Literaturwerte

liegen bei 1550 cm^{-1} und 1470 cm^{-1} /58/ bzw. 1560 cm^{-1} und 1480 cm^{-1} /59/. Laut Literatur können diese Banden durch Heizen im Vakuum bei 870 K bzw. in Sauerstoff bei 770 K vollständig und irreversibel entfernt werden /51,123,124/. Dieses Verhalten wird durch die Messungen an $\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NO}_3^-$ bestätigt.

Tab. 5. 4. Frequenzen von NO_3^- auf verschiedenen Trägern

Spezie	$\tilde{\nu}_{\text{cm}^{-1}}$	$\tilde{\nu}_{\text{cm}^{-1}}$	Lit.
freies NO_3^-		1390	102
freies NO_3^-		1400	103
einzhähniges NO_3^-	1570-1458	1331-1250	104,106,127
" NO_3^- (auf Al_2O_3)	1570	1290	103
" NO_3^- (auf Al_2O_3)	1570	1325	51
" NO_3^- (Cu/ Al_2O_3)	1545	fehlt	51
zweizähniges NO_3^-	1600-1500	1310-1225	104,106
" NO_3^- (auf Al_2O_3)	1597	1250-1225	103
" NO_3^- (auf Al_2O_3)	1600	1230	51
" NO_3^- (Cu/ Al_2O_3)	1588	1230	51
" NO_3^- (CuO/ SiO_2)	1585	1265	51
verbrücktes NO_3^-	1660-1590	1260-1225	104
" NO_3^- (auf Al_2O_3)	1646-1620	1225-1213	108
" NO_3^- (auf Al_2O_3)	1615	1250-1225	103
" NO_3^- (auf Al_2O_3)	1615	1233	51

Zum Vergleich mit 1 CuAl wurde das IR-Spektrum eines unter gleichen Bedingungen vorbehandelten γ -Al₂O₃/NO₃⁻ aufgezeichnet (Abb. 5.2.a). Verlauf und Aussehen lassen auf einen identischen Spektrenaufbau schließen.

Es ist leicht vorstellbar, daß die beiden unstrukturierten Banden (1650 cm⁻¹ bis 1450 cm⁻¹ und 1380 cm⁻¹ bis 1210 cm⁻¹) aus einer Überlagerung der beim 1 CuAl beschriebenen Banden bestehen, eine Vermutung, die durch das Auftreten von zwei schwach ausgeprägten Maxima um 1615 cm⁻¹ und 1587 cm⁻¹ bestätigt wird. Ein Unterschied besteht lediglich darin, daß keine Formiatbanden um 1390 cm⁻¹ und 1375 cm⁻¹ auftreten. Da aber gleichzeitig ein kleines Maximum bei 1587 cm⁻¹ registriert werden kann, wird dieser Peak beim 1 CuAl (1588 cm⁻¹) keiner Formiatspezies zugeordnet.

Nach der Erhöhung der Vorbehandlungstemperatur (in H₂) auf 573 K treten im IR-Spektrum keine Nitrat- bzw. Nitritbanden auf (Abb. 5.5.a). Ab 673 K erscheinen unterhalb von 1700 cm⁻¹ nur noch die bereits erwähnten "Alumina"-Banden um 1565 cm⁻¹ und 1475 cm⁻¹.

Zusammenfassung:

- 1) Die Wechselwirkung von Cu(NO₃)₂ mit der Al₂O₃-Oberfläche erfolgt durch Austausch eines NO₃⁻ mit Al-O- bzw. AlOH.
- 2) Die dabei entstehende überschüssige HNO₃ wird bei Temperaturen um 410 K zersetzt.
- 3) Die Temperaturerhöhung auf 373 K verursacht einen verstärkten Austausch der NO₃⁻-Ionen mit der Al₂O₃ Oberfläche.

Es ist nicht richtig, von einer Zersetzung des $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ zu sprechen. Das $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ zeigt eine starke Wechselwirkung mit der Trägersoberfläche. Die Zersetzung läßt sich nur in Verbindung mit dem Träger betrachten.

- 4) Ab 573 K ist das Nitrat unter reduktiven Bedingungen nach 90 Minuten vollständig zersetzt.

5. 3. 2. Diskussion der IR-Ergebnisse

5. 3. 2. 1. Vakuum-reduziertes 1CuAl

Die thermische Zersetzung von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in CuO ist bei 773 K vollständig /99/. Diese Umwandlung bildet in vielen Fällen die Grundlage zur Herstellung von geträgerten CuO -Katalysatoren. Dazu wird ein mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung imprägnierter Träger in Sauerstoff /51,111/ oder Luft /85,99,109-111/ bei Temperaturen oberhalb von 673 K kalziniert.

XPS-Untersuchungen von Strohmeier et al. /109/ an einer 5 Stunden an Luft bei 673 K kalzinierten Cu -Probe zeigen kein $\text{N}1s$ -Signal im Spektrum. Das bedeutet, daß das Nitrat vollständig zersetzt ist. Das gebildete CuO läßt sich, wenn die Kupferkonzentration hoch genug ist (s. Abschn. 5.1.2.) mit Hilfe von XRD nachweisen /85,99,109,110/. CuO wandelt sich erst bei Temperaturen oberhalb von 1273 K in Cu_2O um /113/. Unter Vakuumbedingungen wird geträgertes CuO dagegen bereits bei 473 - 523 K unter Abgabe von Sauerstoff zu Cu_2O reduziert /51,90,94,109/.

XPS-Untersuchungen von Ertl et al. /90/ zeigen beim Evakuieren in diesem Bereich eine Verschiebung des Cu $2p_{3/2}$ Peaks zu niedrigeren Bindungsenergien sowie den graduellen Abbau von Satellitenbanden, die typisch für die Oxidationsstufe 2+ des Kupfers sind. Leider ist mit XPS keine Unterscheidung zwischen Cu^{1+} und Cu^0 möglich. Eine geeignetere Methode zur Bestimmung des Oxidationsstufes ist die IR-Spektroskopie. Mit CO als Sondenmolekül kann neben Cu^{2+} , Cu^{1+} und Cu^0 teilweise auch die Koordination des Kupfers bestimmt werden /51,90,94/.

Zur Bestimmung des Reduktionsgrades wurde 1 CuAl jeweils bei 423 K und 673 K evakuiert. Diese Temperaturen wurden gewählt, weil bei 423 K das Nitrat noch nicht /103/, bei 673 K dagegen vollständig zersetzt ist /99/ (siehe Abschnitt 5.3.1.).

Die CO-Adsorption nach der thermischen Behandlung bei 423 K im Vakuum verursacht eine intensitätsschwache Bande um 2125 cm^{-1} . Wie mehrfach in der Literatur zitiert (Tabelle 5.1.), handelt es sich dabei um ein linear an Cu^{1+} gebundenes CO Molekül (siehe Tabelle 5.1.). Die gleiche Bande wird auch nach der Vakuumreduktion bei 673 K gefunden (Kap. 5.2.2.3.), wobei zusätzlich eine Schulter um 2109 cm^{-1} auftritt. Bemerkenswert ist, daß sich in keinem Spektrum eine Bande um 2136 cm^{-1} findet, wie sie nach den Literaturangaben für CO an CuO typisch sein sollte (siehe auch Tabelle 5.1.). Der Grund für das Fehlen einer Bande in diesem Frequenzbereich kann mehrere Ursachen haben.

- 1.) Cu^{2+} liegt in einer, mit CO spektroskopisch nicht nachweisbaren Form vor.
- 2.) Auf der Oberfläche sind große CuO Kristallite vorhanden, die eine kleine Oberfläche besitzen und nur wenig CO an-

lagern können. Die Intensität der Bande wäre dann sehr gering und würde von der 2125 cm^{-1} Bande vollständig überlagert.

- 3.) Die Schwingungsfrequenz liegt bei höheren Wellenzahlen und die Cu^{2+} -Carbonylkomplexe sind bei Raumtemperatur instabil.

IR-spektroskopische Untersuchungen von Liu /125/ zeigen nach der CO-Adsorption bei 80 K an Cu/SiO_2 (Vorbehandlung: 15 Std. in H_2 bei 573 K; 2 Std. in O_2 bei 773 K) eine schwache aber deutlich erkennbare Bande um 2190 cm^{-1} . Mit zunehmender Erwärmung nimmt die Intensität ab, während sich parallel dazu die Intensität der Bande des $\text{Cu}^+(\text{CO})$ erhöht. Ab ca. 200 K kann die Bande bei 2190 cm^{-1} nicht mehr nachgewiesen werden. Außerdem wird von Liu /125/ über eine leichte Desorbierbarkeit, selbst bei tiefen Temperaturen berichtet.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ besitzt gerade in diesem Bereich eine sehr intensive Bande von chemisorbiertem CO, die bis zu Temperaturen oberhalb von 200 K registriert werden kann. Bei der vorliegenden Probe besteht somit keine Möglichkeit eine Bande um 2190 cm^{-1} nachzuweisen.

Das Auftreten einer Schulter unterhalb von 2110 cm^{-1} , neben dem Hauptmaximum bei 2125 cm^{-1} , deutet auf schon weiter als Cu_2O reduziertes Kupfer hin.

Die Möglichkeit, daß die Reduktion erst mit CO während der Adsorption erfolgt, wie sie von Davydov und Budneva /116/ an CuO beschrieben wird, kann ausgeschlossen werden.

Zum einen beobachten sie gleichzeitig das Erscheinen von Carbonatstrukturen, was in den vorliegenden Messungen nicht der Fall ist. Zum anderen sollte mit fortschreitender Behandlungsdauer die Intensität der 2125 cm^{-1} Bande zunehmen, was ebenfalls nicht zutrifft.

Dagegen verursacht die Erhöhung der CO-Adsorptionstemperatur eine Intensitätszunahme, die am deutlichsten beim Übergang von 473 K auf 573 K ausgeprägt ist. Diese Intensitätssteigerung kann nur über eine Reduktion des IR-spektroskopisch nicht nachweisbaren Cu^{2+} erfolgen.

Im Wellenzahlenbereich unterhalb von 2000 cm^{-1} werden bei höheren Behandlungstemperaturen in CO Banden für Bicarbonat (1655 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} und 1235 cm^{-1}), nicht dagegen solche für Carbonat bzw. Carboxylat gefunden. Dies ist sicherlich ein Indiz für eine große Konzentration von OH-Gruppen auf der Katalysatoroberfläche. Ab 573 K läßt sich außerdem Formiat nachweisen (1595 cm^{-1} , 1395 cm^{-1} und 1380 cm^{-1}). Während das Bicarbonat bei Temperaturen um 473 K im Vakuum zersetzt wird, ist das Formiat noch bei 673 K stabil.

5. 3. 2. 2. Wasserstoffbehandeltes 1 CuAl

Die Reduktion von CuO bzw. Cu_2O mit Wasserstoff setzt für beide Kupferoxide bei 408 - 438 K ein /117-119/. Demgegenüber erfordert die Reduktion von Al_2O_3 geträgertem CuO höhere Temperaturen /120/. Nach Voge und Atkins /120/ wird $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (in Luft bei 773 K kalzinieren) in H_2 bei 473 K direkt zum Metall reduziert. Bemerkenswert ist die Feststellung der Autoren, das 28 % des Cu^{2+} leichter reduzierbar sind als der Rest. XPS und AES Untersuchungen von Takezawa /121/ an, bei 573 K reduzierten Proben (Kalzinierungstemperatur 773 K in Luft) zeigen, daß die Reduktion bei höherer Beladung (10 Gew.% Cu) zu Kupfermetall führt, während bei niedriger Beladung (0,5-1 Gew.% Cu) bevorzugt Cu^{1+} gebildet wird.

Der Reduktionsgrad von $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ wurde von LoJacono et al. bestimmt /110/. Diese Autoren berichten ebenfalls über ein unterschiedliches Reduktionsverhalten zwischen niedrigen (2 - 4 Gew.% Cu) bzw. hohen (10 Gew.% Cu) Kupfergehalten. Die letzteren weisen nach der Reduktion einen größeren Gehalt an Cu^0 auf. Zur Charakterisierung des Reduktionsgrades benutzen sie das Verhältnis zwischen der Anzahl der verbrauchten Wasserstoffatome und der Anzahl der Kupferatome (H/Cu), wobei $\text{H} : \text{Cu} = 2$ die vollständige Reduktion zu metallischem Kupfer bedeutet. Bei Proben mit 2 bis 4 Gew.% Cu ist die molare Verteilung von Cu^{2+} , Cu^{1+} und Cu^0 unabhängig vom Kupfergehalt. Der Reduktionsgrad steigt bei diesen Proben von $\text{H} : \text{Cu} = 0.24$ (473 K) über $\text{H} : \text{Cu} = 1,14$ (573 K) auf $\text{H} : \text{Cu} = 1,55$ (773) an. Im Bereich bis $\text{H} : \text{Cu} = 1,2$ nimmt der Anteil von Cu^{1+} und Cu^0 linear zu, wobei das Verhältnis von $\text{Cu}^{1+} : \text{Cu}^0$ ca 4 beträgt. Ab $\text{H} : \text{Cu} = 1,2$ befindet sich kein CuO mehr auf der Trägeroberfläche. Die Zusammensetzung bei einer Reduktionstemperatur von 573 K beträgt nach ihren Aussagen ungefähr 5 % Cu^{2+} , 18 % Cu^0 und 76% Cu^{1+} . Bei 773 K befinden sich jeweils ca. 50 % im Oxidationszustand 0 und 1+.

Als Ursache für die unvollständige Reduktion vermuten sie eine unterschiedliche Koordination der Cu^{2+} Atome auf der Oberfläche (entweder zwei O^{2-} oder ein O^{2-} und eine Fehlstelle ($\text{Al}^{3+}_{\text{cus}}$). Abhängig von der Koordination führt die Reduktion entweder zu Cu^{1+} oder Cu^0 .

Cu^{2+} Domänen, die mit Wasserstoff leicht zu Cu^0 reduziert werden, spielen bei niedriger Beladung, d.h. einer hohen Dispersion, nur eine untergeordnete Rolle.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit belegen ebenfalls eine unvollständige Reduktion bis 773 K. In Übereinstimmung zu LoJacono et al. /110/ wächst die Intensität der 2125 cm^{-1} Ban-

de (Cu^1+CO) und die der niederfrequenten Schulter (2110 cm^{-1}) mit steigender Reduktionstemperatur. Bei einer Reduktionstemperatur von 773 K erreicht die Intensität der 2107 cm^{-1} Bande fast die der 2125 cm^{-1} Bande (Abb. 5.8.).

Wie bereits unter 5.3.2.1. erwähnt wurde, wird in keinem Fall eine Bande für Cu^2+CO registriert.

Das Maximum um 2107 cm^{-1} kann, wie der Vergleich mit Literaturwerten zeigt, (siehe Tab. 5.1.) Cu^0 zugeordnet werden.

Zwar findet man auf Kupfereinkristallflächen wie der 100, 110 und 111-Fläche /95,121/ Werte unter 2100 cm^{-1} , doch bereits bei hochindizierten Flächen wie der 311- oder 755-Fläche werden Maxima zwischen 2100 cm^{-1} und 2110 cm^{-1} /95/ registriert. In diesem Bereich absorbieren auch aufgedampfte Kupferfilme bzw. die meisten gerträgerten Kupferkatalysatoren.

Eine Bande bei 2097 cm^{-1} , wie sie von Urbach /51/ beschrieben wird, kann nicht registriert werden. Dazu sei angemerkt, daß seine Kupferproben, bedingt durch eine unterschiedliche Vorbehandlung (Kalzinierungstemperatur 953 K) als CuAl_2O_4 -Spinell vorliegen, die Konzentration $10\text{ Gew\%}$ beträgt und die Reduktionstemperatur deutlich höher liegt (953 K).

Die Zunahme an Cu^1+ (2125 cm^{-1}) sowie an Cu^0 (2110 cm^{-1}) mit steigender Reduktionstemperatur ist nur, wie in Abschnitt 5.3.2.1. ausgeführt wurde, durch die Reduktion von zweiwertigem Kupfer erklärbar. Beim Evakuieren zeigen beide Peaks ein unterschiedliches Desorptionsverhalten. Bis zu Desorptionstemperaturen von 473 K wird bevorzugt das an monovalentem Kupfer gebundene CO abgebaut.

Bei Reduktionstemperaturen von 673 K ist die niederfrequente Bande sogar die intensivere (Abb. 5.8.). Oberhalb von 673 K kehren sich die Verhältnisse um (Abb. 5.6.d,e), wobei die Intensität der 2125 cm^{-1} Bande sogar wieder etwas zunimmt.

Neben Wasserstoff wirkt auch CO reduzierend auf die Kupferprobe. Besonders stark ausgeprägt ist das nach der Reduktion mit Wasserstoff bei 573 K.

Die Intensität der 2125 cm^{-1} Bande nimmt nach der CO-Behandlung bei 473 K bzw. 573 K um den Faktor 4 bzw. 16 zu, im Vergleich zur Adsorption bei 300 K (Abb. 5.4.b-d).

Die Reduktionswirkung von CO ist sichtlich größer als die von Wasserstoff. Nach Pierron et al. /99/ wird Al_2O_3 -geträgertes CuO (Kalzinierungstemperatur 773 K) von CO bei 523 K zu Cu_2O und Cu^0 reduziert. Dagegen stellen Ghandi und Shelef /93/ bei der Reduktion von $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Kalzinierungstemperatur 923 K) in einer Mischung aus 10% CO und 90% CO_2 bei 723 K nur Cu_2O fest. Der von Urbach /51/ verwendete Kupferkatalysator (Kalzinierungstemperatur 953 K) wird von CO ab 373 K reduziert.

Nachdem in CO kein separates niederfrequentes Maximum auftritt und die Bande auch keine auffallende Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen zeigt, wird auf eine gegenüber Cu^0 bevorzugte Bildung von Cu^{1+} geschlossen.

Außerdem wäre es denkbar, daß unter dem Einfluß von CO bei höheren Temperaturen eine Separation größerer Kupferteilchen stattfindet und die Intensitätszunahme nur auf die dadurch bedingte größere Anzahl von Adsorptionszentren zurückzuführen ist.

Das in CO-Atmosphäre ab 373 K nachweisbare Bicarbonat (Abb. 5.5.b,c; 1643 cm^{-1} und 1445 cm^{-1}) ist thermisch nicht stabil und wird nach mehrminütigem Evakuieren bei 373 K vollständig abgebaut. Stabiler ist das ab 673 K entstehende Formiat (Abb. 5.7.d). Dieses kann durch Abpumpen bei 673 K nicht entfernt werden. Die Zersetzung erfolgt nur in strömendem Wasserstoff bei 673 K.

Carbonat bzw. carbonatähnliche Spezies können im Spektrum nicht nachgewiesen werden. Die bevorzugte Bildung von Bicarbonat ist sicherlich auf die bis 673 reichlich vorhandenen Hydroxylgruppen des Trägers zurückzuführen.

Die Zersetzung des Bicarbonats läßt sich mit Hilfe der thermischen Desorptionsspektroskopie verfolgen.

Als Vergleich dienen die unter analogen Bedingungen durchgeführten Untersuchungen an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NO}_3^-$.

Unabhängig von der CO-Adsorptionstemperatur (308 K bzw. 373 K) erscheint während der thermischen Desorption ein CO_2 Maximum um 473 K (Abb. 5.10). Dies stimmt in etwa mit dem Abbau des IR-spektroskopisch bestimmten Bicarbonats überein.

Die CO_2 -Abnahme (nach dem TDS-Maximum) verläuft langsam und erstreckt sich bis ca. 673 K. Erfolgt die Vorbelegung mit CO erst bei 473 K, so ergibt sich ein CO_2 -Maximum um 573 K.

Der Vergleich mit den TPD-Spektren des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NO}_3^-$ zeigt, daß es sich bei diesem CO_2 -Peak um die Zersetzung von "carbonatähnlichen" Strukturen des Trägers handeln muß.

Beim $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NO}_3^-$ wird in den TPD-Spektren bei allen untersuchten Adsorptionstemperaturen (300 K, 373 K und 473 K) ein CO_2 Maximum um 580 K gefunden (siehe Tabelle 5.2.).

Die Zersetzung des Bicarbonats bzw. der "carbonatähnlichen" Spezies ist bis 773 K vollständig. Eine im Anschluß an die Desorption durchgeführte TPR zeigt in keinem Fall die Bildung von zusätzlichem CO_2 an.

Wird im Anschluß an die isotherme CO-Adsorption eine temperaturprogrammierte Reduktion durchgeführt, so konnte in keinem TPR-Spektrum die Bildung von Methan beobachtet werden. Die CO_2 -Maxima liegen dabei um einige K niedriger als bei der temperaturprogrammierten Desorption (siehe Tabelle 5.3.).

5. 4. Zusammenfassung:

-
- 1) Die thermische Zersetzung im Vakuum führt zur Bildung von Cu^1+ bzw. Cu^0 .
 - 2) Cu^{2+} läßt sich mit Hilfe der IR-Spektroskopie und CO als Sondenmolekül, mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Träger, nicht nachweisen. Dies gilt wegen der intensiven Bande bei 2185 cm^{-1} (CO auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) auch für den Temperaturbereich bis 80 K.
 - 3) Die Reduktion mit H_2 bis 773 K ist nicht ausreichend, um das Cu^{2+} vollständig zu metallischem Kupfer zu reduzieren.
 - 4) CO besitzt bei gleichen Temperaturen, verglichen mit Wasserstoff eine stärkere, reduzierendere Wirkung.
 - 5) Auf einer mit CO vorbelegten Probe (bis 573 K) von 1 CuAl entsteht während der Reduktion kein CH_4 .

6. Os/Al₂O₃

6. 1. Einleitung

Geträgerte Osmiumkatalysatoren werden gewöhnlich durch Imprägnieren mit Osmiumsalzen wie H₂OsCl₆ bzw. (NH₄)₂OsCl₆ und anschließender Reduktion dargestellt. Die dabei auf der Oberfläche erzielten dispersen Metallaggregate sind jedoch schwer zu charakterisieren, weil sie eine Vielzahl unterschiedlicher Strukturen, Verteilungen und "Oxidationsstufen" zeigen.

Die Herstellung der Katalysatoren aus Osmiumcarbonylclustern bietet den Vorteil, daß einfache und definierte Strukturen auftreten, die als Modellkatalysatoren dienen können /130 - 148/. Außerdem besteht die Möglichkeit an den Modellkatalysatoren Zusammenhänge zwischen der katalytischen Aktivität und der Selektivität bestimmter Strukturen auf der Oberfläche nachzuweisen.

Die Frage, ob und inwieweit die davon abgeleiteten Resultate auf konventionell präparierte Osmiumkatalysatoren angewandt werden können, ist ein Ziel der vorliegenden Arbeit.

Zur Herstellung dieser geträgerten Modellkatalysatoren wurde Os(CO)₅, Os₃(CO)₁₂, Os₆(CO)₁₈ und H₂Os₃(CO)₁₀ verwendet. Als Trägermaterial dient neben ZnO /133/, MgO /130,131, 148/, TiO₂ /132-135,148/ hauptsächlich SiO₂ /132-134,136-138,140,148/ und Al₂O₃ /132,136-138,142-144,148/.

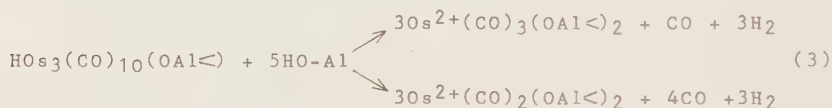
Bei 300 K werden die diversen Osmiumcarbonylverbindungen auf den meisten Trägern nur physisorbiert /130-134,138,148/.

Die thermische Behandlung zwischen 373 K und 423 K führt bei

$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ zu einer oxidativen Addition einer Oberflächenhydroxylgruppe an eine Os-Os-Bindung des Clusters nach folgendem Schema:



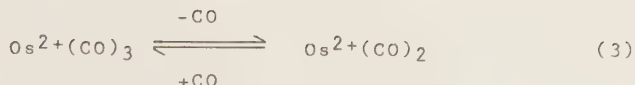
Oberhalb dieser Temperatur findet der vollständige Zusammenbruch des Clustergerüsts unter Freisetzung von H_2 und CO statt /132,136,138,146,148/, wobei sich mononucleare Os^{2+} Spezies bilden, die über Sauerstoffbrücken kovalent an die Oberfläche gebunden sind /130-134,137,138,142,143,146,148/.



Diese oxidative Spaltung kann ebenso bei anderen, auch höherkernigen Osmiumcarbonylclustern beobachtet werden /133,136,137,143,148/. EXAFS und TEM Untersuchungen /141,148,149/ legen den Schluß nahe, daß diskrete "Ensembles" von Osmiumatomen vorliegen.

Die Infrarotspektren zeigen im Carbonylbereich zwischen 2200 cm^{-1} und 1900 cm^{-1} drei Banden bei 2120 cm^{-1} - 2130 cm^{-1} , 2040 cm^{-1} - 2050 cm^{-1} und 1940 cm^{-1} - 1970 cm^{-1} /132-134, 136-138,140-144,148/.

Eine genaue Analyse der Spektren von Knözinger und Zhao /142/ beweist, daß diese im Fall des $-\text{Al}_2\text{O}_3$ aus zwei Bandenpaaren um 2130 cm^{-1} und 2037 cm^{-1} sowie 2050 cm^{-1} und 1970 cm^{-1} bestehen, die sie $\text{Os}^{2+}(\text{CO})_3$ bzw. $\text{Os}^{2+}(\text{CO})_2$ zuordnen. Zwischen dem Di- und dem Tricarbonyl existiert ein druck- und temperaturabhängiges Gleichgewicht.



Diese Osmiumspezies sind außerordentlich stabil. Selbst eine thermische Behandlung bis 770 K /136,142,143,148/ führt nicht zur Bildung metallischer Osmiumteilchen, wobei die Bildung niedrigerer Oxidationsstufen nicht ganz ausgeschlossen werden kann /136/. Von mehreren Autoren wird erst nach einer mehrstündigen Reduktion bei 673 K von Os^0 berichtet /136,146,148/, das jedoch in Sauerstoff bei 473 K und anschließender CO-Behandlung wieder in $\text{Os}^2+(\text{CO})_2$ bzw. $\text{Os}^2+(\text{CO})_3$ überführt wird /132,136,148/.

Von konventionell hergestellten Osmiumkatalysatoren existieren nur wenige IR-spektroskopische Untersuchungen über die CO-Adsorption. Eine Zusammenfassung der Resultate wird in Abschnitt 6.3.2.1. wiedergegeben.

6. 2. Experimenteller Teil

6. 2. 1. Herstellung der Katalysatoren:

Die Herstellung erfolgte durch Tränken von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit Chlormosmiumsäurelösung (H_2OsCl_6). Die Konzentration der Lösung an Osmium wurde so gewählt, daß eine pastenähnliche Masse mit einem vorbestimmten Osmiumgehalt entsteht. Dieser betrug bei den vorliegenden Untersuchungen 1 Gew.% (1 OsAl) bzw. 5 Gew.%

Osmium (5 OsAl). Die pastöse Masse wurde anschließend über Nacht im Trockenschrank bei 313 K getrocknet.

Die Vorbehandlung der Proben erfolgte in strömendem H_2 mit einer Strömungsgeschwindigkeit von $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ und einer Aufheizrate von 10 K min^{-1} . Nach dem Erreichen der Endtemperatur wurde die Wasserstoffbehandlung für weitere 90 Minuten fortgesetzt. Anschließend wurde 30 Minuten evakuiert und auf die gewünschte Temperatur abgekühlt.

Bei den TDS-Messungen wurde zur Reduktion ein H_2/He Gemisch (720 Torr) mit einem H_2 -Partialdruck von 100 Torr H_2 verwendet. Die Heizrate betrug in allen TDS-Experimenten 15 K min^{-1} .

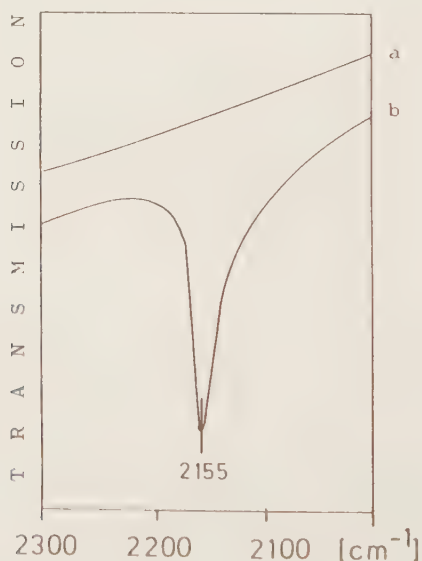


Abb. 6.1. CO-Adsorption an 1 OsAl. H_2 -Behandlung bei 373 K.

a.) Basisspektrum.

b.) 10 Torr CO bei 80 K.

6. 2. 2. IR-Untersuchungen an 1 OsAl

6. 2. 2. 1. H₂-Behandlung bei 373 K

Behandelt man die Probe bei 80 K mit 10 Torr CO, so zeigt das Spektrum eine Bande um 2155 cm^{-1} (Abb. 6.1.b.). Desorbiert man bei dieser Temperatur einige Minuten, so nimmt die Intensität der Bande nur geringfügig ab, während sie bei gleichzeitiger Temperaturerhöhung stark zurückgeht. Ab 170 K kann sie nicht mehr registriert werden. Wird CO bei 300 K adsorbiert, so kann keine Bande beobachtet werden. Beim Abkühlen in CO kann dagegen ab ca. 170 K die Bande um 2155 cm^{-1} erneut registriert werden.

6. 2. 2. 2. H₂-Behandlung bei 473 K

Bereits bei RT erscheinen nach der CO-Adsorption eine intensive Bande bei 2028 cm^{-1} sowie eine breite, unstrukturierte um 1950 cm^{-1} , die selbst durch 30-minütiges Abpumpen nicht entfernt werden können. Beim Abkühlen auf 80 K ergeben sich keine Veränderungen, während zusätzliche Banden bei 2185 cm^{-1} und 2155 cm^{-1} entstehen (Abb. 6.2.a).

Wird diese Probe im Anschluß daran mit Wasserstoff bei 573 K reduziert, so werden die Carbonylbanden nicht vollständig entfernt. Das Maximum bei 2030 cm^{-1} zeigt nun eine Schulter um

2046 cm^{-1} . Bei der niederfrequenten Bande beobachtet man eine Verbreiterung mit gleichzeitiger Verschiebung des Maximums nach 1960 cm^{-1} (Abb. 6.2.e). Diese Peaks zeigen nach einer 30-minütigen Desorption bei 300 K keine Veränderung.

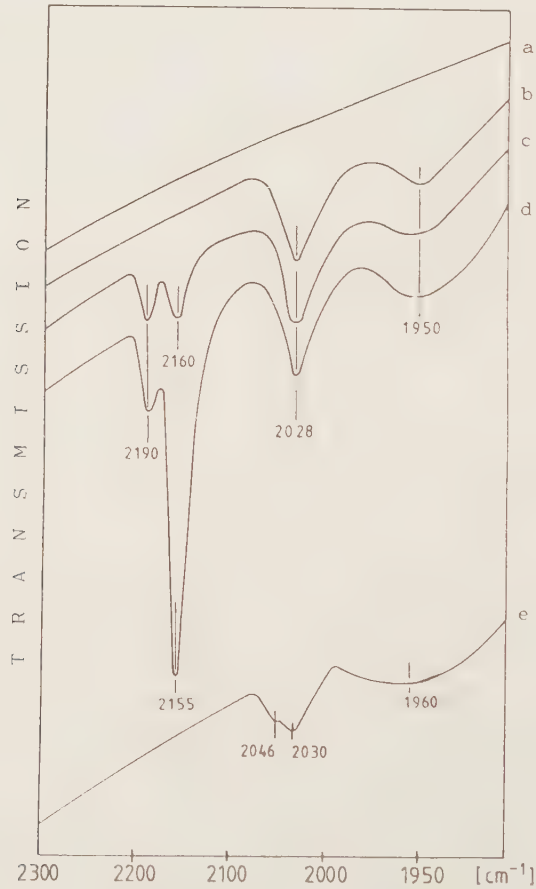


Abb. 6.2. CO-Adsorption an 1 OsAl. H_2 -Behandlung bei 473 K.
a.) Basisspektrum. 1 Torr CO bei: b.) 300 K; c.) 160 K;
d.) 80 K; e.) H_2 -Behandlung bei 573 K nach d.)

6. 2. 2. 3. H₂-Behandlung bei 673 K

Nach der Reduktion der 1 OsAl Probe wurde diese auf 80 K abgekühlt und bei dieser Temperatur mit 1 Torr CO behandelt. Nach dem Abschalten der Meßzellenkühlung wurden mit steigender Temperatur ständig Spektren registriert (Abb. 6.3.a-e). Bei 80 K erscheinen zwei intensive Banden um 2185 cm⁻¹ und 2160 cm⁻¹ und eine breite, schwache Bande mit einem Maximum bei 2045 cm⁻¹. Die Intensität der beiden höherfrequenten Banden nimmt mit steigender Temperatur ab und sie erscheinen bei 300 K nicht mehr im Spektrum.

Parallel zur Erwärmung wandert das Maximum bei 2045 cm⁻¹ bis 130 K nach 2050 cm⁻¹ und ab 170 K findet eine deutliche Intensitätszunahme statt. Gleichzeitig beobachtet man ab 170 K die Bildung einer neuen Bande um 2120 cm⁻¹, die mit zunehmender Temperatur intensiver wird und bei 300 K ein Maximum um 2123 cm⁻¹ aufweist.

Um genauere Aussagen über diesen Vorgang zu erhalten, wurde eine neue, frisch reduzierte Probe ausgehend von 300 K in CO (P_{CO} = 10 Torr) auf 80 K abgekühlt. Das IR-Spektrum bei RT zeigt neben einem breiten Peak bei 2045 cm⁻¹ eine deutlich ausgeprägte Schulter um 2115 cm⁻¹. Diese ist bei 120 K noch erkennbar und wird erst durch die stark wachsende 2160 cm⁻¹ Bande bei tieferen Temperaturen überlagert (Abb. 6.4.a-d).

In einer weiteren Versuchsreihe ist das Verhalten gegenüber CO bei höheren Temperaturen untersucht worden. Dazu wurde die Probe nach erneuter Reduktion im geschlossenen System in 10 Torr CO bei 373 K, 473 K, 573 K und 673 K geheizt (Abb. 6.5. a-f). Bereits nach einer Minute werden Banden um 2121 cm⁻¹ und 2048 cm⁻¹ gemessen, deren Aussehen und Position sich auch nach einer 30minütigen Behandlung nicht mehr verändern.

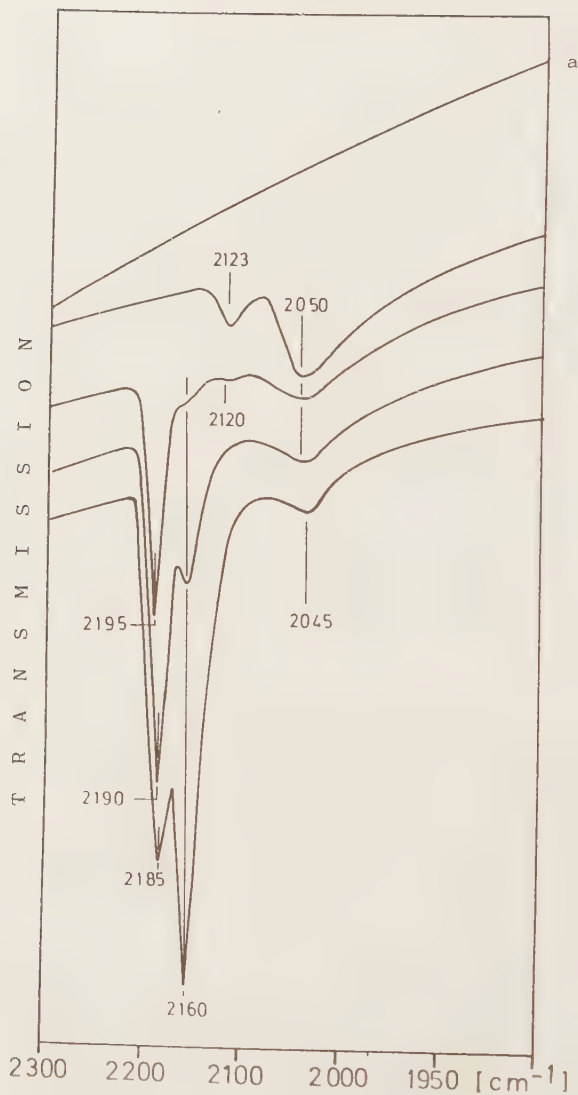


Abb. 6.3. CO-Adsorption an 1 OsAl. H₂-Behandlung bei 673 K.

a.) Basisspektrum.

1 Torr CO bei

b.) 80 K; c.) 130 K; d.) 170 K; e.) 300 K.

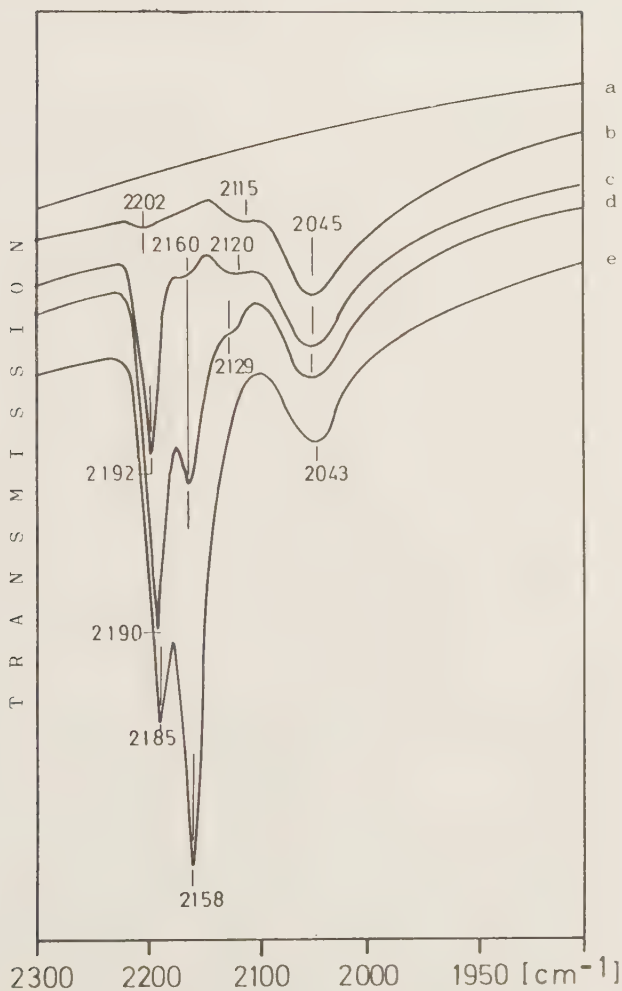


Abb. 6.4. CO-Adsorption an 1 OsAl. H_2 -Behandlung bei 673 K.

a.) Basisspektrum.

b.) 10 Torr CO bei 300 K.

c.) 10 Torr CO bei 180 K.

d.) 10 Torr CO bei 120 K.

e.) 10 Torr CO bei 80 K.

Die Erhöhung der Temperatur auf 373 K bewirkt eine Intensitätszunahme, die bei der 2121 cm^{-1} Bande nach 5 Minuten abgeschlossen ist, während bei der 2048 cm^{-1} Bande nach 30 Minuten eine weitere Vergrößerung erkennbar ist.

Ab 473 K wird eine Veränderung im Kurvenverlauf festgestellt. Die höherfrequente Bande verliert geringfügig an Intensität und weist eine Verschiebung um 3 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen auf, während der zweite Peak intensiver wird, wobei das Maximum um 8 cm^{-1} auf 2040 cm^{-1} zurückgeht. Dieser Trend

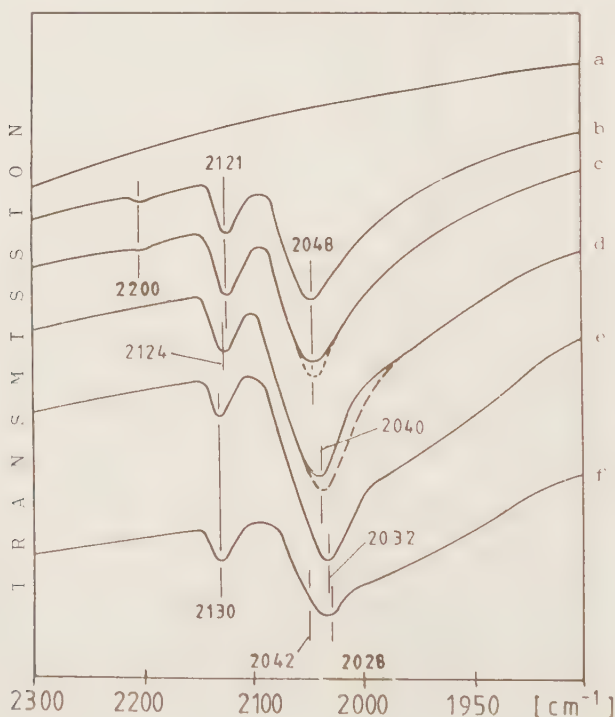


Abb. 6.5. CO-Adsorption an 1 OsAl. H_2 Behandlung bei 673 K.
 a.) Basisspektrum, 10 Torr CO, 10 Min. bei
 b.) 300 K, c.) 373 K (30 Min.), d.) 473 K (--- 30 Min.),
 e.) 573 K, f.) 673 K.

setzt sich auch bei 573 K fort. Die höherfrequente Bande erscheint nun bei 2130 cm^{-1} , während das Maximum der zweiten Bande erneut um 8 cm^{-1} auf 2033 cm^{-1} zurückgeht. Eine Steigerung der Temperatur auf 673 K verändert die hochfrequente Bande nicht mehr, während die Peakhöhe der niederfrequenten Bande deutlich zurückgeht. Das Maximum erscheint jetzt bei 2028 cm^{-1} , wobei eine Schulter um 2042 cm^{-1} zu erkennen ist. Zwischen 2000 cm^{-1} und 1900 cm^{-1} ist deutlich die Veränderung gegenüber dem IR-Spektrum bei 300 K erkennbar. Eine Aussage über die Lage eines Maximums kann nicht gemacht werden.

Interessante Aufschlüsse über die Adsorptionszustände ergeben sich während der Desorption. In der Abb. 6.6.a-f sind die Spektren aufgeführt, die sich nach einer 30-minütigen CO-Adsorption bei 373 K mit anschließendem Evakuieren bei unterschiedlichen Temperaturen ergeben. Das Ausgangsspektrum (Abb. 6.6.b) zeigt zwei Maxima bei 2123 cm^{-1} und 2048 cm^{-1} , eine Schulter um 1980 cm^{-1} sowie eine kleine Bande um 2200 cm^{-1} , die von an Al_2O_3 chemisorbiertem CO stammt.

Durch 30-minütiges Evakuieren bei 373 K wird, außer dem Verschwinden des 2200 cm^{-1} Peaks, keine Änderung der Position bzw. der Intensität der Banden beobachtet (Abb. 6.6.c).

Erhöht man die Temperatur schrittweise um 100 K (Desorptionsdauer 30 Minuten), so verschiebt sich die 2123 cm^{-1} Bande unter starker Intensitätsabnahme über 2125 cm^{-1} (373 K und 473 K) nach 2130 cm^{-1} (573 K). Bei 673 K ist sie vollständig verschwunden.

Das Maximum der 2048 cm^{-1} Bande wandert anfänglich nach 2045 cm^{-1} (373 K, 473 K), liegt aber bei 573 K, wenn auch stark verkleinert, um 2052 cm^{-1} . Nach der Desorption bei 673 K ist nur noch ein schwacher Peak um 2055 cm^{-1} zu erkennen.

Bedingt durch den Intensitätsrückgang tritt ab 573 K ein separater Peak um 1980 cm^{-1} auf, der vorher nur als Schulter

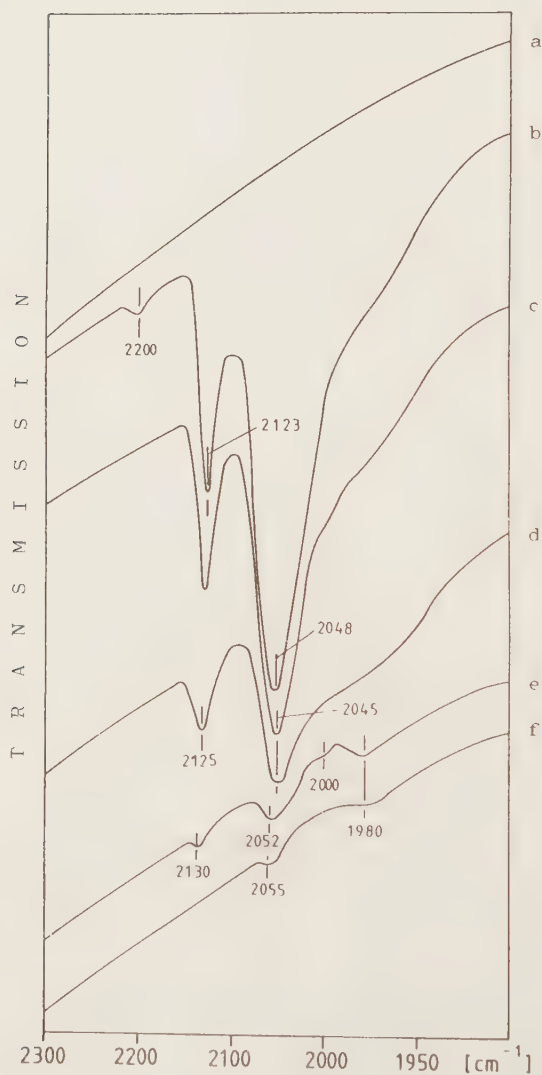


Abb. 6.6. CO-Adsorption an 1 OsAl. H_2 -Behandlung bei 673 K.

- a.) Basisspektrum, b.) 10 Torr CO bei 373 K,
 c.) 30 Min. evakuiert bei 373 K, d.) 30 Min. evakuiert 473 K,
 e.) 30 Min. evakuiert bei 573 K, f.) 30 Min. evakuiert 673 K.

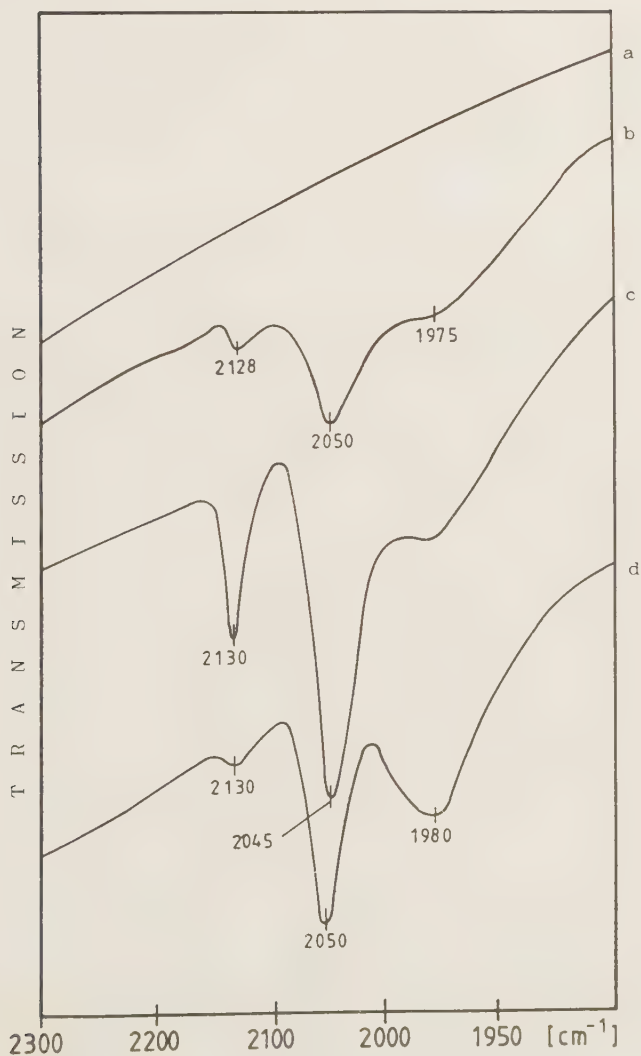


Abb. 6.7. CO-Adsorption an 1 OsAl. Thermisch behandelt bei 673 K.

a.) Basisspektrum.

b.) 10 Torr CO bei 300 K.

c.) 10 Torr CO bei 673 K.

d.) evakuiert bei 673 K.

unterhalb von 2000 cm^{-1} zu erkennen war. Gleichzeitig findet man einen schwach ausgeprägten Peak um 2000 cm^{-1} , der bei einer Desorptionstemperatur von 673 K nicht mehr vorhanden ist (Abb. 6.6.d,f).

Zu Vergleichszwecken wurde eine frische Probe 90 Minuten im Vakuum bei 673 K thermisch behandelt. Im Spektrum erscheinen nach der CO-Behandlung bei 300 K drei Banden. Eine hochfrequente um 2128 cm^{-1} , eine mittelfrequente (Hauptbande) um 2050 cm^{-1} , sowie deutlich abgesetzt, eine niederfrequente um 1975 cm^{-1} (Abb. 6.7.b). Die Intensität der Banden, vor allem die der beiden höherfrequenten, nehmen mit steigender Adsorptionstemperatur zu und erreichen ihr Maximum bei 673 K, wobei sich die Position der Hauptbande um 5 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschiebt (Abb. 6.7.c).

Nach 10 minütigem Evakuieren bei 673 K werden hauptsächlich die beiden höherfrequenten Banden abgebaut, während die niederfrequente (1980 cm^{-1}) fast unverändert bleibt (Abb. 6.7.d). Das Maximum der Hauptbande wandert dabei wieder zu höheren Frequenzen (2050 cm^{-1}).

6. 2. 2. 4. H_2 -Behandlung bei 773 K

Die Reduktionszeit wurde wegen der hohen Temperatur auf 60 Minuten einschließlich der Aufheizzeit begrenzt. Als Heizrate wurden abweichend 25 Kmin^{-1} gewählt.

Das 1 OsAl zeigt gegenüber CO nahezu das gleiche Verhalten wie nach der Wasserstoffbehandlung bei 673 K.

Nach der Adsorption bei 80 K erscheinen im Spektrum wieder die Banden von physisorbiertem CO (2158 cm^{-1}), CO auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

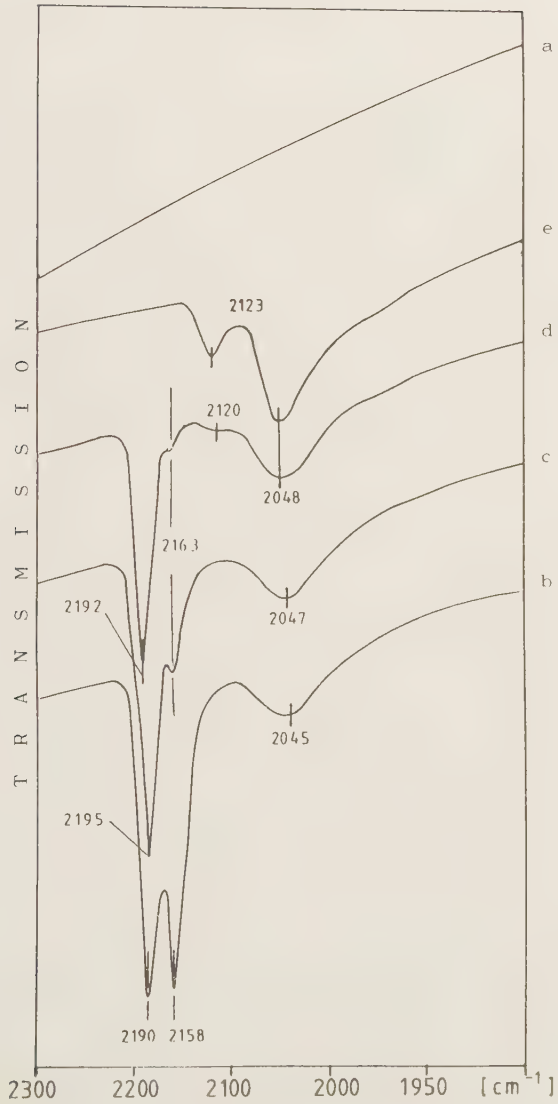


Abb. 6.8. CO-Adsorption an 1 OsAl. H₂-Behandlung bei 773 K.
a.) Basisspektrum. b.) 1 Torr CO bei 100 K.
c.) 1 Torr CO bei 150 K. d.) 1 Torr CO bei 180 K.
e.) 1 Torr CO bei 300 K.

(2190 cm^{-1}) sowie eine Bande um 2045 cm^{-1} , die durch Osmium verursacht wird.

Während der anschließenden Erwärmung in CO taucht bereits ab 150 K ein kleiner Peak mit einem Zentrum um 2120 cm^{-1} auf, der mit zunehmender Temperatur an Intensität gewinnt und dessen Maximum schließlich bei 2123 cm^{-1} (300 K) liegt (Abb. 6.8.a-e). Gleichzeitig verschiebt sich das Hauptmaximum von ursprünglich 2045 cm^{-1} (80 K) nach 2048 cm^{-1} (150 K). Die erneute Abkühlung in CO beweist, daß die neue Bande, nachdem sie sich einmal gebildet hat, auch bei tiefen Temperaturen stabil ist (Abb. 6.9.a-d). Diese bleibt auch nach einer Pumpzeit von 1 bzw. 4 Minuten bei 80 K unverändert.

Zur Bestimmung des Adsorptions- bzw. Desorptionsverhaltens bei höheren Temperaturen ist im Anschluß an eine CO-Behandlung (Abb. 6.10.c-f) 15 Minuten bei der jeweiligen Temperatur evakuiert worden (Abb. 6.11.a-e).

Das nach der Adsorption bei 300 K erhaltene Spektrum (Abb. 6.10.a) bleibt, außer dem Verschwinden der 2200 cm^{-1} Bande, unverändert. Die höherfrequente Bande (2120 cm^{-1}) verliert nach der Vergrößerung bei 373 K mit steigender Temperatur an Intensität, während das Maximum gleichzeitig zu höheren Wellenzahlen verschoben wird ($T = 473\text{ K}$: $\nu_{\text{CO}} = 2125\text{ cm}^{-1}$; $T = 573\text{ K}$: $\nu_{\text{CO}} = 2128\text{ cm}^{-1}$; $T = 400\text{ K}$: $\nu_{\text{CO}} = 2130\text{ cm}^{-1}$). Dieses Verhalten wird beim Evakuieren teilweise verstärkt, wie die folgenden Werte zeigen: $T = 373\text{ K}$: $\nu_{\text{CO}} = 2123\text{ cm}^{-1}$; $T = 473\text{ K}$: $\nu_{\text{CO}} = 2128\text{ cm}^{-1}$; $T = 573\text{ K}$: $\nu_{\text{CO}} = 2128\text{ cm}^{-1}$; $T = 673\text{ K}$: $\nu_{\text{CO}} = 2130\text{ cm}^{-1}$ (Abb. 6.11.a-e).

Die aus mehreren Komponenten zusammengesetzte Hauptbande um 2045 cm^{-1} wächst bis 473 K , wobei auf der höherfrequenten Flanke eine Schulter zwischen 2065 cm^{-1} und 2070 cm^{-1} auftritt. Gleichzeitig verlagert sich das Maximum zu niederen Wellenzahlen ($T = 473\text{ K}$: $\nu_{\text{CO}} = 2040\text{ cm}^{-1}$; $T = 573\text{ K}$: $\nu_{\text{CO}} =$

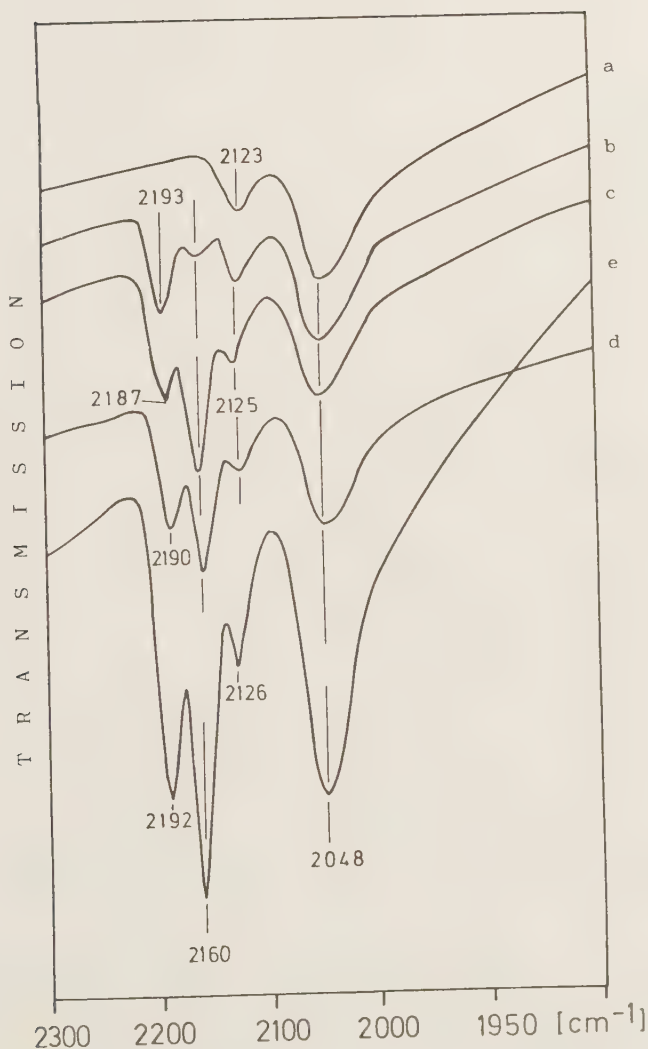


Abb. 6.9. CO-Adsorption an 1 OsAl. H₂-Behandlung bei 773 K.

- a.) 1 Torr CO bei 300 K. b.) 1 Torr CO bei 145 K.
 c.) 1 Torr CO bei 90 K. d.) 4 Min. evakuiert 80 K.
 e.) 1 Torr CO bei 80 K.

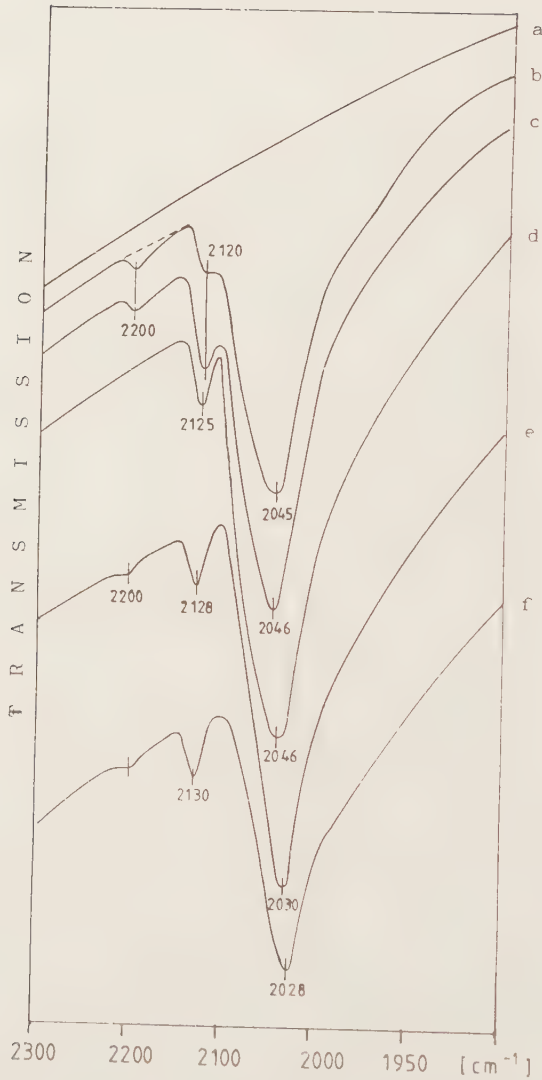


Abb. 6.10. CO-Adsorption an 1 OsAl. H_2 -Behandlung bei 773 K.

a.) Basisspektrum

b.) 10 Torr CO bei 300 K.

--- evakuiert 300 K.

c.) 10 Torr CO bei 373 K.

d.) 10 Torr CO bei 473 K.

e.) 10 Torr CO bei 573 K.

f.) 10 Torr CO bei 673 K.

2030 cm^{-1} ; $T = 673 \text{ K}$: $\nu_{\text{CO}} = 2028 \text{ cm}^{-1}$).

Bedingt durch einen verstärkten Abbau der höherfrequenten Anteile gegenüber den niederfrequenten kommt es zur Ausbildung einer breiten Schulter unterhalb von 2000 cm^{-1} .

Die einzelnen Bestandteile der Hauptbande lassen sich noch besser in den Desorptionsspektren unterscheiden. Gegenüber der Adsorption werden bis 473 K niedrigere Frequenzen gemessen ($T = 373 \text{ K}$, $\nu_{\text{CO}} = 2040 \text{ cm}^{-1}$; $T = 473 \text{ K}$, $\nu_{\text{CO}} = 2036 \text{ cm}^{-1}$).

Außer einem starken Rückgang der Intensität bei 573 K wird im Gegensatz zur CO-Adsorption bei dieser Temperatur kein weiteres Absinken der Frequenz beobachtet. Noch auffälliger sind die Unterschiede bei 673 K. Die nach der CO-Adsorption bei dieser Temperatur registrierte Bande um 2028 cm^{-1} (Abb. 6.10.f) erscheint nach dem Evakuieren bei 673 K stark reduziert und ist in zwei Banden aufgespalten (Abb. 6.11.d).

Unterhalb 2000 cm^{-1} erstreckt sich eine breite Bande zwischen 1980 cm^{-1} bis ca 1940 cm^{-1} . Oberhalb 2000 cm^{-1} befindet sich ein Maximum bei 2045 cm^{-1} mit einer niederfrequenten Schulter bei 2025 cm^{-1} .

Erhöht man die Desorptionstemperatur auf 773 K, so verschwindet diese Schulter bei 2025 cm^{-1} und das Maximum verschiebt sich nach 2055 cm^{-1} (Abb. 6.11.e). Gleichzeitig wird der bei 673 K noch vorhandene Peak um 2130 cm^{-1} völlig abgebaut.

Neben der Adsorption lassen sich auch Reaktionen des CO mit der Oberfläche des Katalysators im IR-Spektrum verfolgen. Im Wellenzahlenbereich zwischen 1700 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} erhält man bis zu einer Adsorptionstemperatur von 473 K zwei intensive Banden um 1650 cm^{-1} und 1450 cm^{-1} (Abb. 6.12.b), die charakteristisch für adsorbiertes Bicarbonat sind /57,59,62/ ($\nu_{\text{asym C=O}}$ bzw. $\nu_{\text{sym C=O}}$). Die (-OH)-Schwingung des Bicarbonats kann ebenfalls in den Spektren als Schulter um 1230 cm^{-1} nachgewiesen werden.

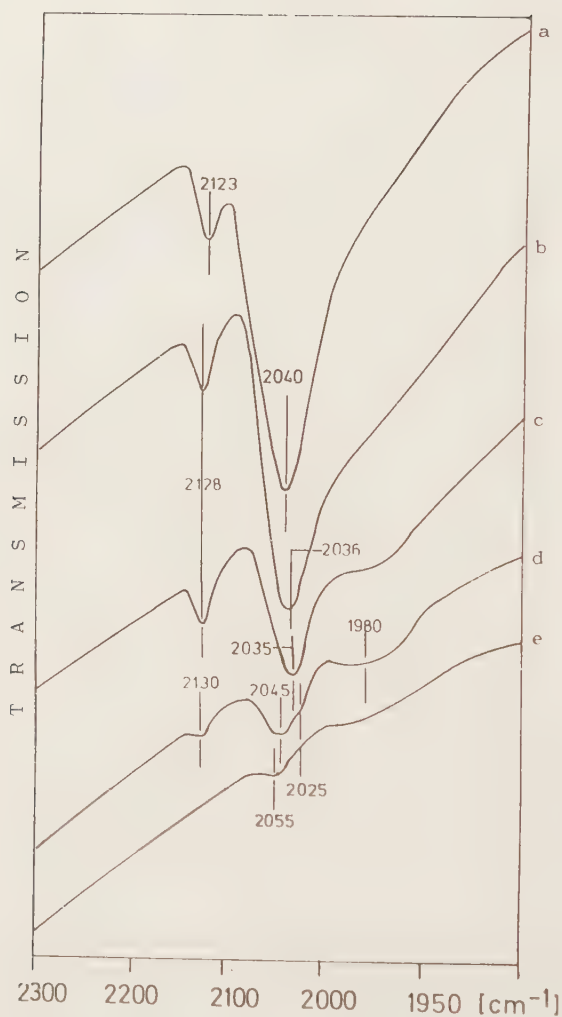


Abb. 6.11. CO-Adsorption an 1 OsAl. H₂-Behandlung bei 773 K.
 a.) evakuiert bei 373 K. b.) evakuiert bei 473 K.
 c.) evakuiert bei 573 K. d.) evakuiert bei 673 K.
 e.) evakuiert bei 773 K.

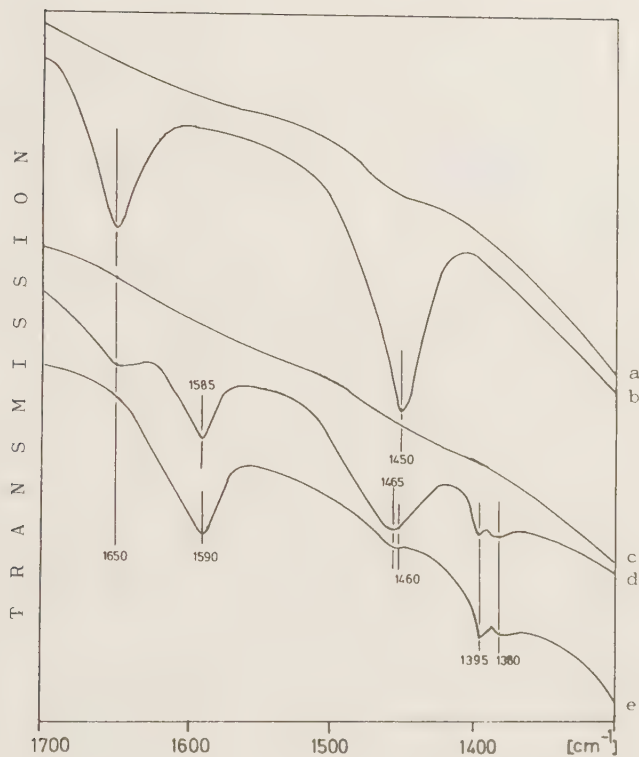


Abb. 6.12. CO-Adsorption an 1 OsAl. Reduktionstemperatur 773 K.
a.) Basisspektrum. b.) 10 Torr CO bei 300 K. c.) evakuiert
473 K. d.) 10 Torr CO bei 573 K. e.) evakuiert 573 K.

Erhöht man die CO-Adsorptionstemperatur auf 573 K, verlieren die Bicarbonatbanden an Intensität und stattdessen erscheinen neue Peaks um 1590 cm^{-1} ($\nu_{\text{asym C=O}}$), 1395 cm^{-1} ($\delta=\text{CH}$) und 1380 cm^{-1} ($\nu_{\text{sym C=O}}$), die typisch für Formiat sind [57,62, 195-198/ (Abb. 6.12.d).

Während eine Desorptionstemperatur von weniger als 473 K ausreicht um die Bicarbonatspezies abzubauen, sind die Formiatbanden selbst nach einer 15 minütigen Pumpzeit bei 673 K kaum

verändert (Abb. 6.12.c). Erst nach einer Wasserstoffbehandlung bei 673 K ($t = 60$ Min.) wird wieder das Ausgangsspektrum erhalten. Über die Bildung anderer "Carbonatspezies" können aufgrund eines ungünstigen Signal/Rauschverhältnisses keine Aussagen gemacht werden. Die leicht unsymmetrische Form der 1465 cm^{-1} Bande (Abb. 6.12.) auf der hochfrequenten Seite hat möglicherweise ihre Ursache in einem zusätzlichen Maximum mit einer etwas höheren Frequenz. Dabei könnte es sich um ein einzähniges Carbonat handeln /51,199/.

Zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von CO_2 wurde eine frisch reduzierte Probe ($T = 773\text{ K}$) bei 300 K mit 10 Torr CO_2 behandelt und die Adsorptionstemperatur nach jeweils 15 Minuten schrittweise um 100 K erhöht (Abb. 6.13).

Im Bereich unterhalb 2300 cm^{-1} erscheint nach der Wasserstoffbehandlung nur ein Peak um 1630 cm^{-1} , der von molekular adsorbiertem H_2O /200/ verursacht wird (Abb. 6.13.a). Nach der CO_2 -Behandlung entwickeln sich bereits ab 300 K zusätzliche Maxima bei 1650 cm^{-1} ($\nu_{\text{asym C=O}}$), 1445 cm^{-1} ($\nu_{\text{sym C=O}}$) und 1227 cm^{-1} (δOH), die einem Bicarbonat zuzuordnen sind. Ab 573 K bildet sich in geringem Umfang Formiat, das im Spektrum durch das Auftreten zweier zusätzlicher kleiner Banden bei 1590 cm^{-1} und 1390 cm^{-1} (schwach) belegt wird (Abb. 6.13.b).

Die dissoziative CO_2 Adsorption kann im untersuchten Temperaturbereich bis 673 K ausgeschlossen werden, da in keinem IR-Spektrum eine Bande im Carbonylstreckschwingungsbereich zwischen 2300 cm^{-1} und 1800 cm^{-1} auftritt.

Führt man die gleichen Messungen mit einem Gemisch aus 5 Torr CO_2 und 100 Torr H_2 durch, so kann Formiat bereits ab 473 K neben Bicarbonat nachgewiesen werden. Bei 573 K ist die Konzentration an Bicarbonat deutlich reduziert, während der Anteil an Formiat zunimmt (Abb. 6.13.c).

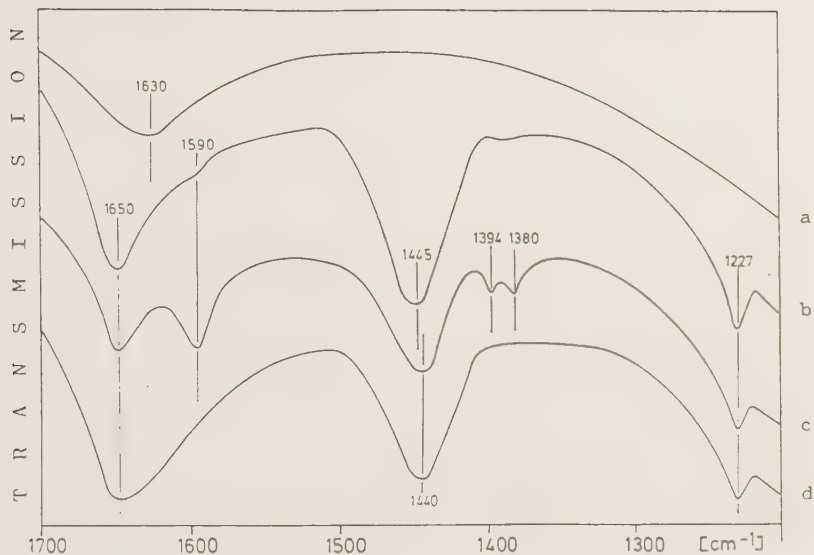


Abb. 6.13. CO_2 -Adsorption an 1 OsAl. H_2 -Behandlung bei 773 K.
 a.) Basisspektrum. b.) 10 Torr CO_2 bei 573 K. c.) 5 Torr CO_2
 +100 Torr H_2 bei 573 K. d.) 5 Torr CO_2 + 100 Torr H_2 bei 673 K.

Steigert man die Temperatur auf 673 K, sind die Formiatbanden wieder vollständig verschwunden. Gleichzeitig beobachtet man eine Verbreiterung der 1650 cm^{-1} Bande, die durch eine Schulter um 1630 cm^{-1} von adsorbiertem H_2O verursacht wird.

6. 2. 2. 4. 1. Präadsorption von Sauerstoff.

Die Reduktion mit Wasserstoff führt unter den gegebenen Reduktionsbedingungen nicht ausschließlich zu metallischem Os-

mium. Auf der γ - Al_2O_3 -Oberfläche liegt vermutlich eine Mischung aus Os^{2+} , $\text{Os}^{(2-x)+}$ und Os^0 vor.

Mit Hilfe einer milden Oxidation in 10 Torr Sauerstoff bei 373 K (10 Min.) sollte Os^0 und $\text{Os}^{(2-x)+}$ in Os^{2+} überführt werden, um so die Zuordnung der Banden zu erleichtern.

Der Vergleich, der bei unterschiedlichen Temperaturen registrierten Ad- bzw. Desorptionsspektren (Abb. 6.14.a-f) mit denen der nicht oxidierten Proben zeigt einige Unterschiede.

Zwar verschiebt sich auch hier die höherfrequente Bande mit steigender Temperatur von 2117 cm^{-1} (300 K) nach 2125 cm^{-1} (673 K), besitzt aber bei 673 K ihre maximale Intensität.

Ebenso unverändert ist die parallel zur Temperaturerhöhung auftretende Verschiebung der 2048 cm^{-1} Bande zu niedrigeren Wellenzahlen ($T = 473\text{ K}$: $\nu_{\text{CO}} = 2035\text{ cm}^{-1}$) (Abb. 6.14.e).

Der auffälligste Unterschied zu den wasserstoffbehandelten Proben besteht in der geringeren Halbwertsbreite dieser Bande (50 cm^{-1} gegenüber 65 cm^{-1}). Verursacht wird das durch das Fehlen eines niederfrequenten Anteils.

Aus diesem Grund tritt auch bei 300 K die Bande um 1980 cm^{-1} separat und nicht als Schulter auf (Abb. 6.14.b).

Beim Übergang der Adsorptionstemperatur von 300 K auf 473 K beobachtet man eine deutliche Intensitätszunahme aller Banden. Die starke Bindung des CO an das Osmium wird durch den geringen Intensitätsrückgang während des Evakuierens (auch bei höheren Temperaturen) belegt. Erst oberhalb von 673 K beobachtet man nach einer 15-minütigen Desorption eine verstärkte Decarbonylierung, wobei die Intensitäten der Banden noch die der Adsorption bei 300 K übertreffen.

Wie schon in den vorigen Kapiteln beschrieben wurde, verlagert sich dabei das Maximum der mittelfrequenten Bande zu höheren Wellenzahlen (2040 cm^{-1}).

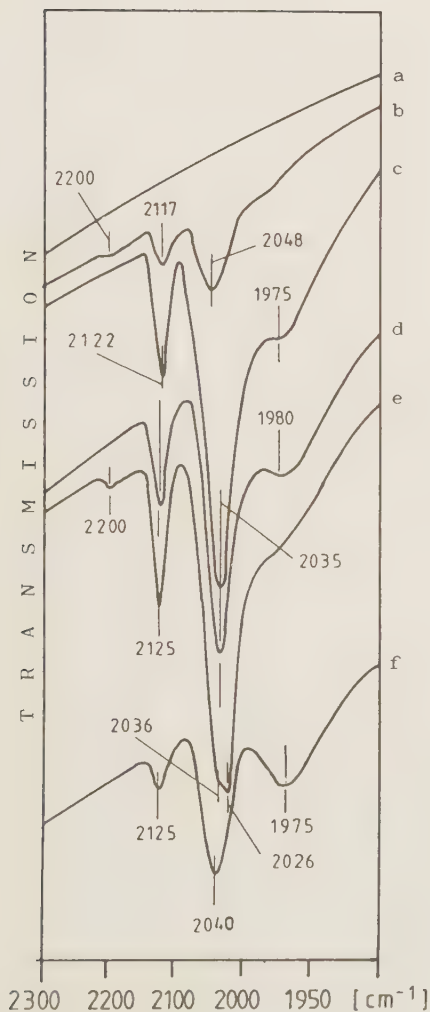


Abb. 6.14.

CO-Adsorption an 1 OsAl.

H_2 -Behandlung bei 773 K.

Vorbehandlung: 10 Torr O_2 bei 373 K.

evakuiert 373 K.

a.) Basisspektrum.

b.) 10 Torr CO bei 300 K.

c.) 10 Torr CO bei 473 K.

d.) evakuiert bei 473 K.

e.) 10 Torr CO bei 673 K.

f.) evakuiert bei 673 K.

6. 2. 3. IR-Untersuchungen an 5 OsAl

6. 2. 3. 1. H_2 -Behandlung bei 523 K

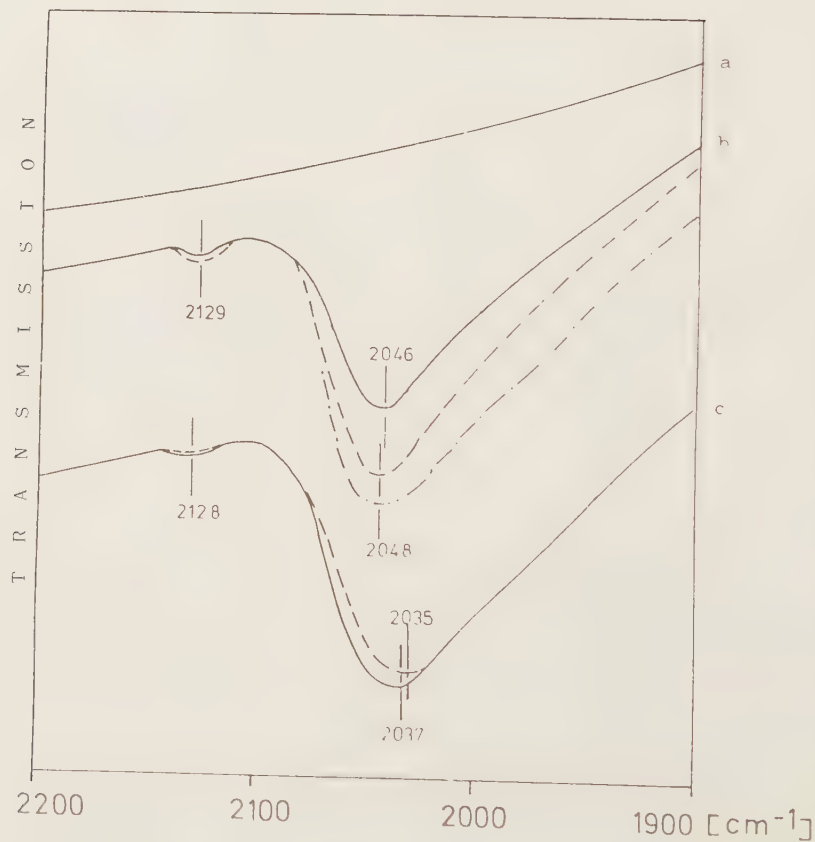


Abb. 6.15. CO-Adsorption an 5 OsAl. H_2 -Behandlung bei 523 K.
 a.) Basisspektrum. b.) 10 Torr CO bei 300 K. --- 423 K.
 ---- 473 K. c.) 10 Torr CO bei 523 K. --- 573 K.

Nach der Wasserstoffbehandlung wurde die Probe in der Meßzelle jeweils 30 Minuten mit 10 Torr CO bei verschiedenen Temperaturen behandelt (Abb. 6.15).

Bereits bei 300 K erscheint im Spektrum eine kleine Bande bei 2129 cm^{-1} , sowie eine breite, sehr intensive Bande um 2046 cm^{-1} , deren Basis sich über mehr als 100 Wellenzahlen erstreckt. Sowohl die Breite als auch die Asymmetrie deuten auf eine Überlagerung mehrerer Banden hin. Erhöht man die Temperatur in CO auf 423 K bzw. 473 K, so wird lediglich eine Intensitätszunahme beobachtet. Ab 573 K wandert das Maximum unter Intensitätsrückgang nach 2037 cm^{-1} und erreicht bei 573 K einen Wert um 2035 cm^{-1} . Die höherfrequente Bande wächst ebenfalls bis 473 K und wird durch eine weitere Temperatursteigerung um 100 K vollständig abgebaut. Die Lage des Maximums bleibt dabei nahezu unverändert.

Genauere Aufschlüsse über die Zusammensetzung der breiten Bande um 2046 cm^{-1} ergeben sich aus dem Desorptionsverhalten (Abb. 6.16). Nach einer 30-minütigen Vorbehandlung in 10 Torr CO ($T = 473\text{ K}$), wurde der Druck bei 300 K schrittweise auf 10^{-2} bzw. 10^{-4} Torr erniedrigt.

Während die höherfrequente Bande unverändert bleibt, verschiebt sich das Maximum bei 2047 cm^{-1} unter Intensitätsabnahme über 2045 cm^{-1} nach 2035 cm^{-1} .

Im Anschluß daran wurde die Desorptionstemperatur stufenweise um jeweils 50 K auf 523 K gesteigert.

Während bei 423 K das Maximum lediglich um 3 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist, erhält man ab 473 K einen differenzierteren Kurvenverlauf. Neben einem Maximum bei 2006 cm^{-1} können deutlich zwei Schultern um 2047 cm^{-1} und 1985 cm^{-1} unterschieden werden (Abb. 6.16.c).

Die zum Maximum bei 2006 cm^{-1} gehörige Bande wird durch 30-minütiges Evakuieren bei 523 K vollständig abgebaut und

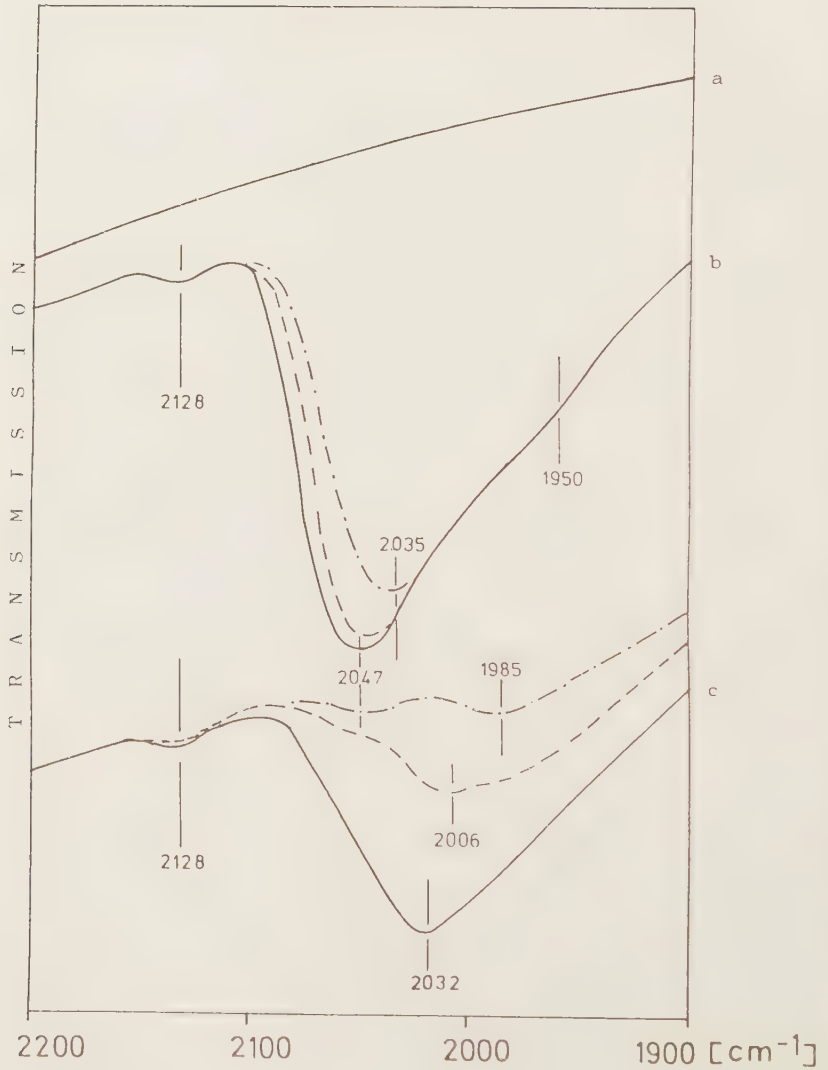


Abb. 6.16. CO-Adsorption an 5 OsAl. H_2 -Behandlung bei 523 K.

a.) Basisspektrum

b.) 10 Torr CO bei 300 K. c.) evakuiert 423 K.
 ----- 10^{-2} Torr CO bei 300 K. ----- evakuiert 473 K.
 -.-.-.- 10^{-4} Torr CO bei 300 K. -.-.-.- evakuiert 523 K.

das Spektrum zeigt nunmehr zwei separate Peaks um 2047 cm^{-1} und 1985 cm^{-1} .

Die im Ausgangsspektrum schwach ausgeprägte 2128 cm^{-1} Bande wird durch die Erhöhung der Desorptionstemperatur weiter abgebaut, wobei die Position unverändert bleibt.

6. 2. 3. 2. H_2 -Behandlung bei 773 K

Zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens bei tiefen Temperaturen wurde eine frisch reduzierte Probe bei 80 K einige Minuten mit 10 Torr CO behandelt (Abb. 6.17).

Die Infrarotspektren zeigen im Wellenzahlenbereich zwischen 2300 cm^{-1} und 1900 cm^{-1} neben einer Bande für physisorbiertes (2158 cm^{-1}) und an Al_2O_3 gebundenes CO (2183 cm^{-1}), ein intensives Maximum um 2046 cm^{-1} (Abb. 6.17.a).

Im Anschluß an diese Messung wurde 10 Minuten evakuiert und danach die Kühlung abgeschaltet. Die Bande des auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ chemisorbierten CO verschiebt sich mit zunehmender Temperatur unter Intensitätsrückgang nach 2202 cm^{-1} (Abb. 6.17. c; $T = 225\text{ K}$), während physisorbiertes CO nur bis ca. 160 K nachgewiesen werden kann (Abb. 6.17.b).

Parallel zur Temperaturerhöhung findet eine strukturelle Änderung auf der Katalysatoroberfläche statt. Das Maximum wandert von 2046 cm^{-1} (80 K) nach 2054 cm^{-1} (225 K), wobei die Intensität ständig zunimmt. Gleichzeitig wird ab 155 K die Bildung einer neuen Bande beobachtet, die anfänglich nur als Schulter erscheint, bei 225 K jedoch ein deutlich ausgeprägtes Maximum um 2120 cm^{-1} besitzt. Durch eine erneute Abkühlung in 10 Torr CO auf 80 K kann keine Umkehrung der beobachteten Veränderungen registriert werden (Abb. 6.17.d).

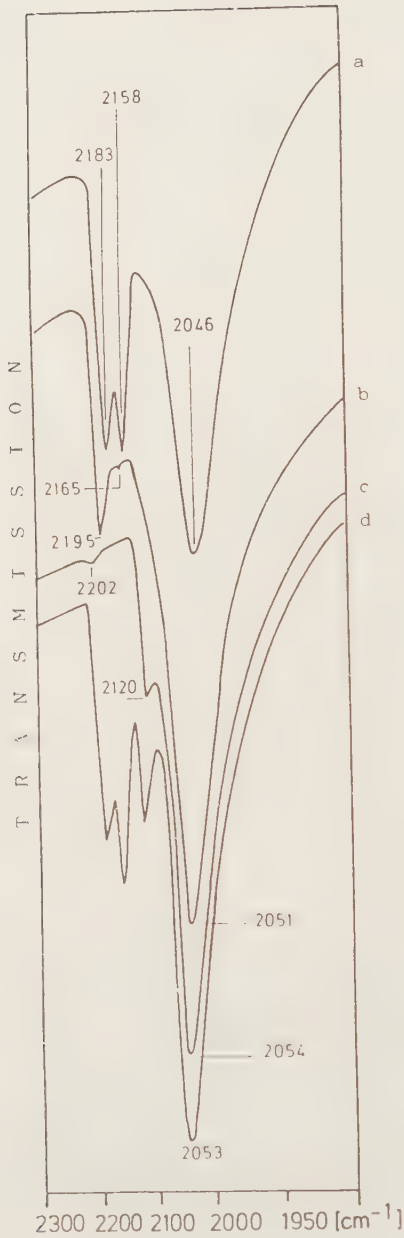


Abb. 6.17.

CO-Adsorption an 5 OsAl.
 H_2 -Behandlung bei 773 K.
a.) 10 Torr CO bei 80 K.
b.) Spektrum bei 155 K.
c.) Spektrum bei 225 K.
d.) 10 Torr CO bei 80 K.

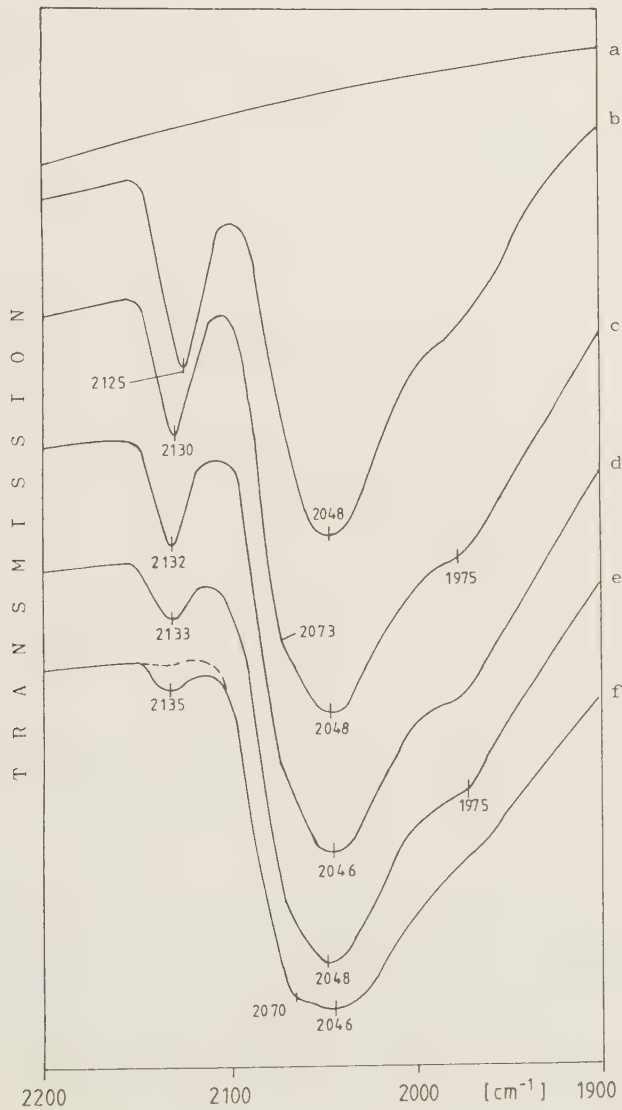


Abb. 6.18. CO-Adsorption an 5 OsAl. H₂-Behandlung bei 773 K.
 a.) Basisspektrum
 b.) 10 Torr CO bei 423 K.
 c.) 10 Torr CO bei 523 K.
 d.) 10 Torr CO bei 573 K.
 e.) 10 Torr CO bei 623 K.
 f.) 10 Torr CO bei 673 K.
 --- evakuiert bei 673 K.

In der Abbildung 6.18.a-f sind die CO Adsorptionspektren bei höheren Temperaturen wiedergegeben. Die Messungen erfolgten in Abständen von 30 Minuten, während die Temperatur, beginnend bei 423 K, jeweils um 50 K gesteigert wurde. Der CO-Partialdruck betrug einheitlich 10 Torr.

Die hochfrequente Bande um 2125 cm^{-1} verschiebt sich, wie bei allen vergleichbaren Messungen der unterschiedlichen Osmiumkatalysatoren mit zunehmender Temperatur zu höheren Frequenzen, wobei die Intensität ständig abnimmt.

($T = 523\text{ K}$: $\nu_{\text{CO}} = 2130\text{ cm}^{-1}$; $T = 573\text{ K}$: $\nu_{\text{CO}} = 2132\text{ cm}^{-1}$; $T = 623\text{ K}$: $\nu_{\text{CO}} = 2133\text{ cm}^{-1}$; $T = 673\text{ K}$: $\nu_{\text{CO}} = 2135\text{ cm}^{-1}$),

Wird die Adsorptionstemperatur auf 773 K gesteigert, so ist die hochfrequente Bande nur noch andeutungsweise vorhanden. Die Position des Hauptmaximums bei 2048 cm^{-1} ist bei 623 K unverändert. Erst ab 673 K beobachtet man eine Verschiebung um 8 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen.

Ab 523 K bildet sich eine Schulter um 2070 cm^{-1} aus, die mit zunehmender Temperatur an Intensität gewinnt und dadurch zu einer Verbreiterung der Hauptbande beiträgt. Die bereits nach der CO-Behandlung bei 300 K vorhandene niederfrequente Schulter um 1975 cm^{-1} verändert ihre Position in Abhängigkeit von der Temperatur nur unwesentlich, nimmt aber an Intensität geringfügig zu.

Im Carbonatbereich ($\nu < 1700\text{ cm}^{-1}$) wird nach der CO-Adsorption bereits unterhalb von 300 K die Bildung von Bicarbonat mit charakteristischen Frequenzen um 1648 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} und 1230 cm^{-1} beobachtet. Die Bildung von Formiat kann erst bei Temperaturen oberhalb von 573 K in geringem Umfang nachgewiesen werden.

Zur Untersuchung des Desorptionsverhaltens wurde nach der CO-Adsorption bei 723 K in CO auf IR-Strahltemperatur abgekühlt

und 1 Stunde evakuiert (Abb. 6.19.a).

Die niederfrequente Schulter bei 1975 cm^{-1} zeigt keine Veränderung. Die Intensität der Hauptbande ist nur geringfügig reduziert, während die Bandenlage zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist (2030 cm^{-1}). Die Schulter um 2070 cm^{-1} ist vollständig verschwunden und stattdessen erscheint eine neue bei 2055 cm^{-1} .

Wird die Temperatur bei unveränderter Pumpzeit auf 473 K erhöht, so setzt sich die Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen fort. Der Intensitätsrückgang wird stärker und das Maximum liegt nun bei 2014 cm^{-1} , das der Schulter bei 2048 cm^{-1} (Abb. 6.19.b).

Ab 523 K ändert sich das Erscheinungsbild des Spektrums stärker. Die Abbildung 6.19.c zeigt den Kurvenverlauf nach einer Pumpzeit von jeweils 15, 30 bzw. 45 Minuten. Das Hauptmaximum wird fast vollständig abgebaut und die beiden Schultern erscheinen als separate Banden bei 2048 cm^{-1} und 1975 cm^{-1} . Bei 723 K werden die beide Banden (wenn auch unterschiedlich stark) weiter abgebaut. (Abb. 6.19.d). Eine vollständige Eliminierung ist aber, selbst nach einer einstündigen Desorption, nicht möglich. Lediglich der schwache Peak bei 2135 cm^{-1} , der während der vorangegangenen Temperaturerhöhung unverändert blieb, kann nicht mehr registriert werden.

Das in CO -Atmosphäre bereits unterhalb von Raumtemperatur gebildete Bicarbonat wird im Vakuum bereits bei 373 K vollständig zersetzt.

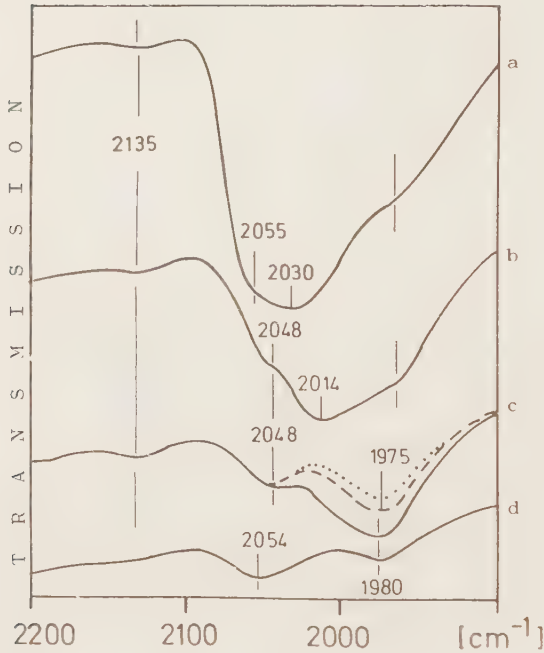


Abb. 6.19.

CO-Adsorption an 5 OsAl.

H₂-Behandlung bei 773 K.

a.) 10⁻³ Torr CO bei 300

b.) evakuiert bei 473 K.
t = 60 Minuten.

c.) evakuiert bei 523 K.
t = 15 Minuten.

----- 30 Minuten.

..... 45 Minuten.

d.) evakuiert bei 723 K.
t = 60 Minuten.

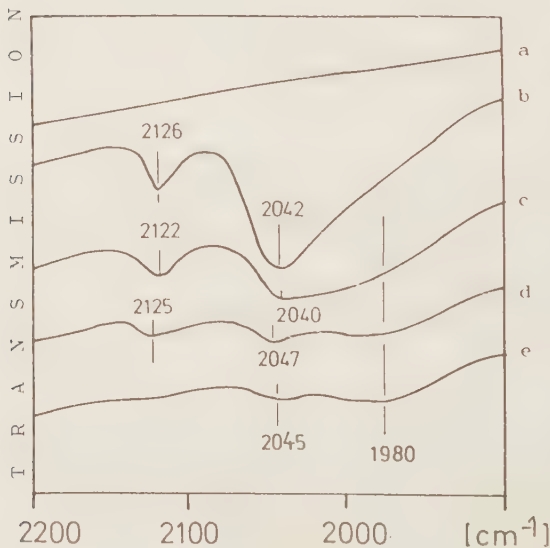


Abb. 6.20.

CO-Adsorption an 5 OsAl.

H₂-Behandlung bei 773 K.

Vorbehandlung:

10 Torr O₂ bei 373 K.

a.) Basisspektrum.

b.) 10 Torr CO bei 300 K

c.) 10 Torr CO bei 423 K

d.) 10 Torr CO bei 473 K

e.) 10 Torr CO bei 573 K

6. 2. 3. 2. 1. Präadsorption von Sauerstoff

Aus den gleichen Überlegungen wie bei 1 OsAl (Abschnitt 6.2. 2.4.1.) wurde eine frisch reduzierte Probe 30 Minuten mit 10 Torr Sauerstoff bei 373 K vorbehandelt.

Die Abhängigkeit der Spektren von den CO-Adsorptionstemperaturen ($P_{CO} = 10$ Torr) im Frequenzbereich zwischen 2200 cm^{-1} und 1900 cm^{-1} sind in der Abbildung 6.20.a-e dokumentiert. Bei IR-Strahlentemperatur registriert man wieder eine hochfrequente Bande um 2120 cm^{-1} sowie eine sehr breite, unstrukturierte mit einem Maximum um 2040 cm^{-1} . Bereits die Temperaturerhöhung auf 423 K verursacht einen deutlichen Intensitätsrückgang aller Banden, der sich bis 573 K fortsetzt.

Am stärksten davon betroffen ist die Hauptbande um 2040 cm^{-1} . Ab 473 K ist die Intensität gleich der 1980 cm^{-1} Bande, bei 573 K sogar geringer.

Eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen mit steigender Temperatur, wie sie allgemein bei 1 OsAl beobachtet werden kann, tritt nicht auf. Die Bande um 2120 cm^{-1} wandert, vergleichbar mit den H_2 -behandelten Proben, unter Intensitätsabnahme mit steigender Temperatur zu höheren Wellenzahlen ($T = 473\text{ K}$: $\nu_{CO} = 2125\text{ cm}^{-1}$). Ab 573 K kann sie im IR-Spektrum nicht mehr beobachtet werden.

Im Carbonatbereich treten keine nennenswerten Unterschiede zu den reduzierten Proben auf.

6. 2. 3. 2. 2. Einfluß von Wasserstoff

Osmium katalysiert bei höheren Temperaturen die Reaktion



Mit Hilfe der IR-Spektroskopie sollen einige Aussagen über den möglichen Ablauf der Reaktion gewonnen werden.

Eine bei 300 K mit CO vorbelegte Probe wurde in der Meßzelle in strömendem Wasserstoff geheizt. Die IR-Messungen selbst erfolgten jeweils bei IR-Strahltemperatur in Wasserstoffatmosphäre. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde konstant bei $50 \text{ cm}^3/\text{min}^{-1}$ gehalten.

Unter dem Einfluß von Wasserstoff wandert die hochfrequente Bande von 2123 cm^{-1} nach 2125 cm^{-1} und die Hauptbande von 2050 cm^{-1} nach 2048 cm^{-1} , wobei keine auffallenden Intensitätsunterschiede beobachtet werden (Abb. 6.21.a,b). Ab 373 K beginnt ein partieller Abbau der Hauptbande, von dem die hochfrequenten Anteile betroffen sind, während sich das Maximum zu niederen Wellenzahlen verlagert. Nach einer Reaktionsdauer von 15 Minuten liegt es bei 2030 cm^{-1} , nach weiteren 45 Minuten bei 2025 cm^{-1} (Abb. 6.21.c). Gleichzeitig registriert man einen kleinen Peak um 2088 cm^{-1} . Die niederfrequenten Anteile einschließlich der Schulter um 1990 cm^{-1} erscheinen kaum verändert. Einen beträchtlichen Intensitätsrückgang zeigt dagegen die hochfrequente Bande unter gleichzeitiger Verschiebung zu höheren Frequenzen (2130 cm^{-1}).

Steigert man die Behandlungstemperatur auf 423 K, setzt sich die Verschiebung der Hauptbande fort (Abb. 6.21.d). Das Maximum liegt nun um 2008 cm^{-1} mit einer Schulter um 2030 cm^{-1} . Der kleine Peak um 2088 cm^{-1} ist nach einer Behandlungsdauer von weniger als 10 Minuten noch sichtbar.

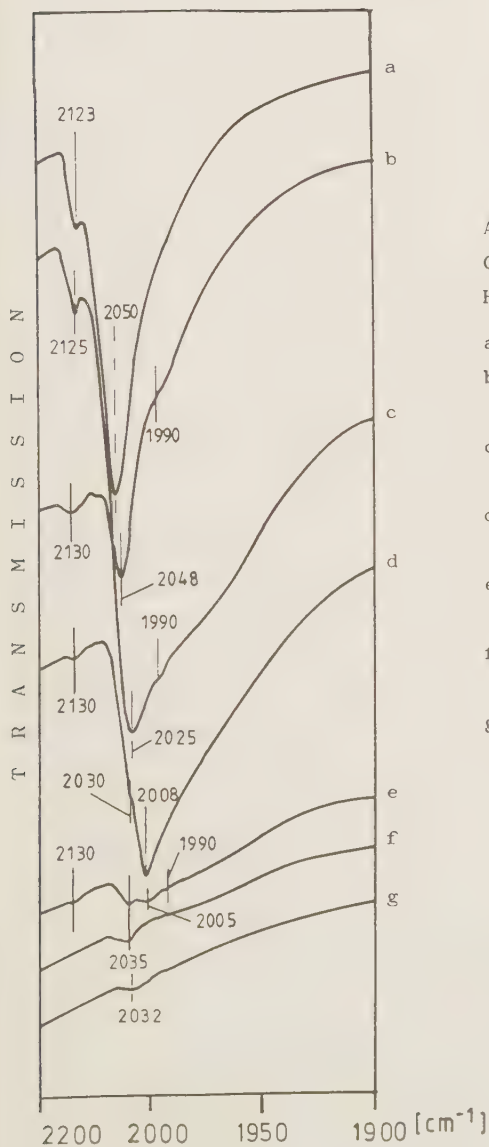


Abb. 6. 21.

CO-Adsorption an 5 OsAl.

H_2 -Behandlung bei 673 K.

a.) 10 Torr CO bei 300 K.

b.) strömender H_2 bei 300 K.
10 Minuten.

c.) strömender H_2 bei 373 K.
60 Minuten.

d.) strömender H_2 bei 423 K.
30 Minuten.

e.) strömender H_2 bei 473 K.
30 Minuten.

f.) strömender H_2 bei 573 K.
15 Minuten.

g.) strömender H_2 bei 673 K.
15 Minuten.

Die Position der 2130 cm^{-1} Bande ist nicht verändert, die Intensitätsabnahme bei beiden Banden gering.

Einen verstärkten Intensitätsrückgang beobachtet man dagegen ab 473 K (Abb. 6.21.e), wobei die Hauptbande in drei deutlich unterscheidbare Maxima aufgespalten wird (2035 cm^{-1} , 2005 cm^{-1} und 1990 cm^{-1}). Die hochfrequente Bande um 2135 cm^{-1} erscheint nur noch als kleiner Peak im Spektrum.

Oberhalb von 573 K registriert man lediglich einen kleinen Peak um 2035 cm^{-1} und eine nicht näher bestimmbare Bande zwischen 1995 cm^{-1} und 1900 cm^{-1} (Abb. 6.21.f-g).

Ein vollständiger Abbau der Bande um 2035 cm^{-1} wird auch bei 673 K in strömendem Wasserstoff nicht erreicht.

Im Carbonatbereich zwischen 1700 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} verstärken sich die Bicarbonatbanden (1645 cm^{-1} und 1455 cm^{-1}) durch das Zuschalten von Wassertstoff bei 300 K . Bereits ab 373 K nehmen sie verstärkt wieder ab, wobei sich die Position der 1645 cm^{-1} Bande nach 1630 cm^{-1} verschiebt, was auf das Vorliegen von physisorbiertem, molekularem H_2O schließen läßt. Oberhalb 473 K unterscheidet sich das Spektrum nicht mehr von dem des unbehandelten reduzierten Katalysators.

6. 2. 4. TDS Untersuchungen an 1 OsAl

6. 2. 4. 1. TPD/TPR nach isothermer CO-Adsorption

Vor jeder CO-Behandlung wurde die Probe bei 723 K im Reaktor in einem strömendem He/H_2 Gemisch reduziert. Die CO-Adsorptionsdauer betrug bei 300 K , 373 K , 473 K und 573 K jeweils

30 Minuten mit einem Partialdruck von 40 Torr CO in 680 Torr Helium. Die TPR- bzw. TPD-Messungen sind jeweils 10 - 20 K unterhalb der Adsorptionstemperatur gestartet worden, um eine mögliche Veränderung durch eine zu lange Abkühlung im Heliumstrom zu vermeiden.

Zum Nachweis von CH_4 wurde die Masse 15 ($-\text{CH}_3$) gewählt, um eine Verfälschung der Ergebnisse durch Sauerstoff, der als Spaltprodukt von CO bzw. CO_2 entsteht, zu vermeiden (siehe Tabelle 2.1.). Eine Schwierigkeit ergab sich bei dem Versuch, während der temperaturprogrammierten Desorption bzw. Reduktion die CO Bildung aufzuzeichnen. Neben CO besitzt auch N_2 die Masse 28. Das Untergrundspektrum des kontinuierlich im Massenspektrometer auftretenden Stickstoffs war im Vergleich zum CO so groß, daß letzteres, sofern es während der Messung auftrat, nicht vom Untergrund des N_2 -Signals abhob. Ebenso erfolglos war der Versuch, CO über seine Bruchstücke nachzuweisen. Das Signal der Masse 12 (C) beinhaltet auch Anteile an CO_2 und CH_4 . Die Masse 16 (O) weist zusätzlich Bestandteile von H_2O und Spuren von O_2 des Untergrunds auf.

Nach der CO-Vorbelegung wird während der temperaturprogrammierten Wasserstoffbehandlung CH_4 entwickelt. Kennzeichnend für 1 OsAl ist die Tatsache, daß zwei Temperaturbereiche auftreten in denen CH_4 -Bildung erfolgt, und zwar zwischen 480 K - 560 K bzw. zwischen 660 K und 710 K.

Das Verhältnis an CH_4 zwischen den einzelnen Bereichen sowie dessen Gesamtmenge ist abhängig von der Adsorptionstemperatur des CO (siehe Abb. 6.22). Nach der Behandlung bei 300 K ist die Intensität des ersten Maximums (483 K - 520 K) niedriger als die des zweiten (720 K). Wird die Adsorptionstemperatur auf 373 K erhöht, so steigt die CH_4 Entwicklung im unteren Temperaturbereich deutlich an (Maximum 538 K), während sie im oberen Bereich leicht zurückgeht (Maximum 708 K).

Die Adsorption bei 473 K verursacht dagegen eine starke Zunahme an CH_4 oberhalb 673 K (Maximum 703 K) und einen Rückgang unterhalb von 573 K (Maximum 563 K).

Die Steigerung der Adsorptionstemperatur auf 573 K führt zu einer nochmaligen starken Zunahme an Methan, dessen Maximum nun bei 668 K liegt.

Tabelle 6. 1. TDS-Ergebnisse nach isothermer CO -Adsorption an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Vergleich mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NO}_3^-$.

Adsorptions- temperatur (K)	300		373		473		573	
TPD								
CO ₂ (K)	398-423	563	483	593	673	563	673	
Intensität (mV)	.20	.22	.17	.23	.20	.32	.30	
TPR								
CH ₄ (K)	483-523	720		538	708	563	703	668
Intensität (mV)	.02	.037		.05	.026	.038	.056	.21
CO ₂ (K)	450			463		kein CO ₂	kein CO ₂	
Intensität (mV)	.10			.16				
 γ-Al ₂ O ₃ -----								
TPD								
CO ₂ (K)	575		579-623			571		

Zusätzliche Aussagen über die Methanisierung erhält man durch den Vergleich der CO_2 -Entwicklung nach der isothermen CO -Adsorption in den TPD bzw. TPR-Spektren.

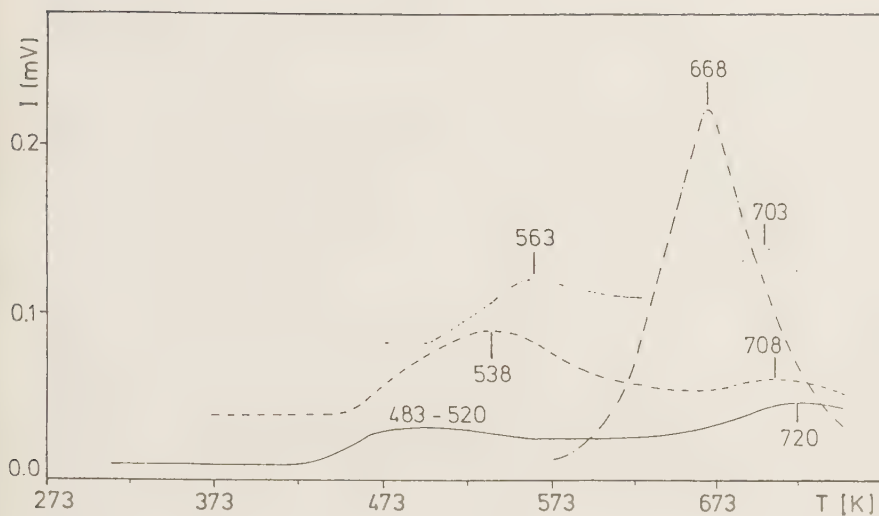


Abb. 6. 22. TPR-Resultate von 1 OsAl nach isothermer CO-Adsorption. CH_4 -Entwicklung bei — 300 K, --- 373 K, 473 K, -.-.- 573 K.

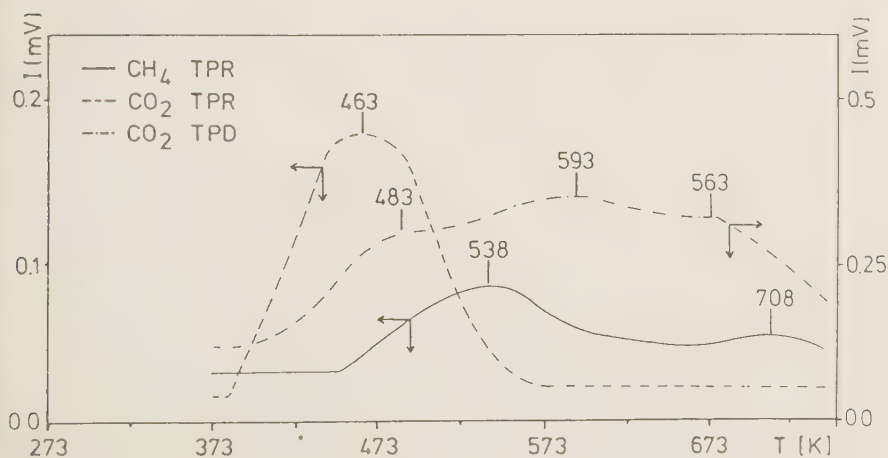


Abb. 6. 23. TPD/TPR Resultate von 1 OsAl nach isothermer CO-Adsorption bei 373 K.

In Abbildung 6.23 sind die Kurven für CO_2 bzw. CH_4 nach der isothermen CO -Adsorption bei 373 K dargestellt. Ohne Wasserstoff erstreckt sich die CO_2 -Bildung nahezu über den gesamten Temperaturbereich, wobei mehrere Maxima auftreten. Mit Wasserstoff wird nur ein Höhepunkt um 463 K erreicht. Danach sinkt sie bis ca. 573 K auf 0 ab. Die Ergebnisse der Einzelmessungen sind in der Tabelle 6.1. aufgelistet.

6. 2. 4. 2. TPD/TPR nach isothermer CO_2 Adsorption

Die Versuchsdurchführung erfolgte wie unter 6.2.5.1. beschrieben. Der CO_2 -Partialdruck betrug 80 Torr.

Tabelle 6. 2. TDS-Ergebnisse nach isothermer CO_2 -Adsorption
an 1 OsAl

Adsorptions- temperatur (K)	300	373	473
TPR			
Maximum CH_4 (K)	533	698	553 708
Intensität (mV)	.058	.031	.12 .06
Maximum CO_2 (K)	388		523
Intensität (mV)	1.7		.93
TPD			
Maximum CO_2 (K)	398	448	538
Intensität (mV)	.36	1.2	.61

Die TPR-Messungen zeigen zwei CH_4 Maxima. Nach der Adsorption bei 300 K liegen sie bei 533 K und 698 K bzw. 553 K und 708 K wenn die Vorbelegungstemperatur 473 K beträgt (Abb. 6.24.).

Die Erhöhung der Adsorptionstemperatur des CO_2 verursacht im Gegensatz zu CO eine starke Zunahme von CH_4 im Bereich unterhalb von 573 K. Einen zusätzlichen Unterschied erkennt man am Verlauf der CO_2 -Entwicklung. Sowohl während der Reduktion als auch der Desorption erscheint im Massenspektrum nur ein Maximum.

Führt man im Anschluß an eine TPD eine Reduktion durch (TPR), so wird weder CO_2 noch CH_4 beobachtet. In der Tabelle 6.2. sind die Ergebnisse der Einzelmessungen zusammengefaßt.

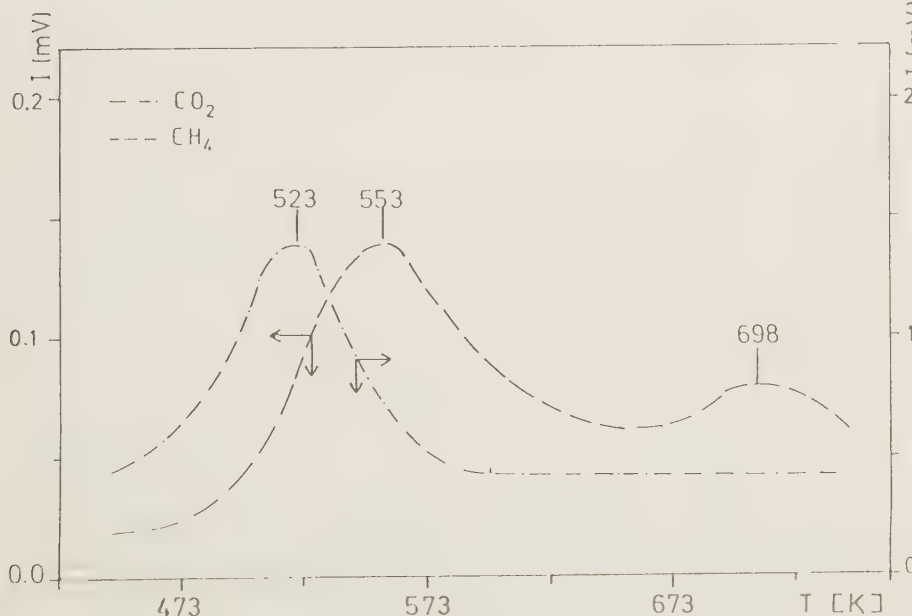


Abb. 6.24. TPR-Resultate nach isothermer CO_2 -Adsorption an 1 OsAl bei 473 K.

6. 2. 5. TDS-Untersuchungen an 5 OsAl

6. 2. 5. 1. TPD/TPR des unbehandelten 5 OsAl

Um Hinweise auf den Adsorptionsmechanismus des $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{OsCl}_6$ auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu erhalten, wurde ein TPD des unbehandelten Katalysators in einem reinen Helium-Strom bis 630 K aufgezeichnet. Nach dem Abkühlen im Heliumstrom erfolgte an der selben Probe eine temperaturprogrammierte Reduktion bis 773 K.

In der Abbildung 6.25 ist der Verlauf der H_2O bzw. HCl Produktion während des jeweiligen Temperaturprogrammes wiedergegeben.

a) H_2O

Die Entwicklung von H_2O setzt bei 323 K ein, erreicht einen Höhepunkt zwischen 403 K und 413 K und geht bis 507 K um knapp 50 % zurück. Bei 537 K beginnt ein erneuter Anstieg, der bis 630 K unverändert anhält.

Im Wasserstoffstrom bildet sich H_2O erst ab 517 K und steigt bis 773 K unverändert an.

b) HCl

Bei der thermischen Desorption kann HCl ab 473 K in zunehmendem Maße nachgewiesen werden, wobei die Menge an HCl die von H_2O beträchtlich übersteigt.

Unter reduktiven Bedingungen entwickelt sich HCl ab 513 K. Auch hier kann bis 773 K kein Maximum beobachtet werden.

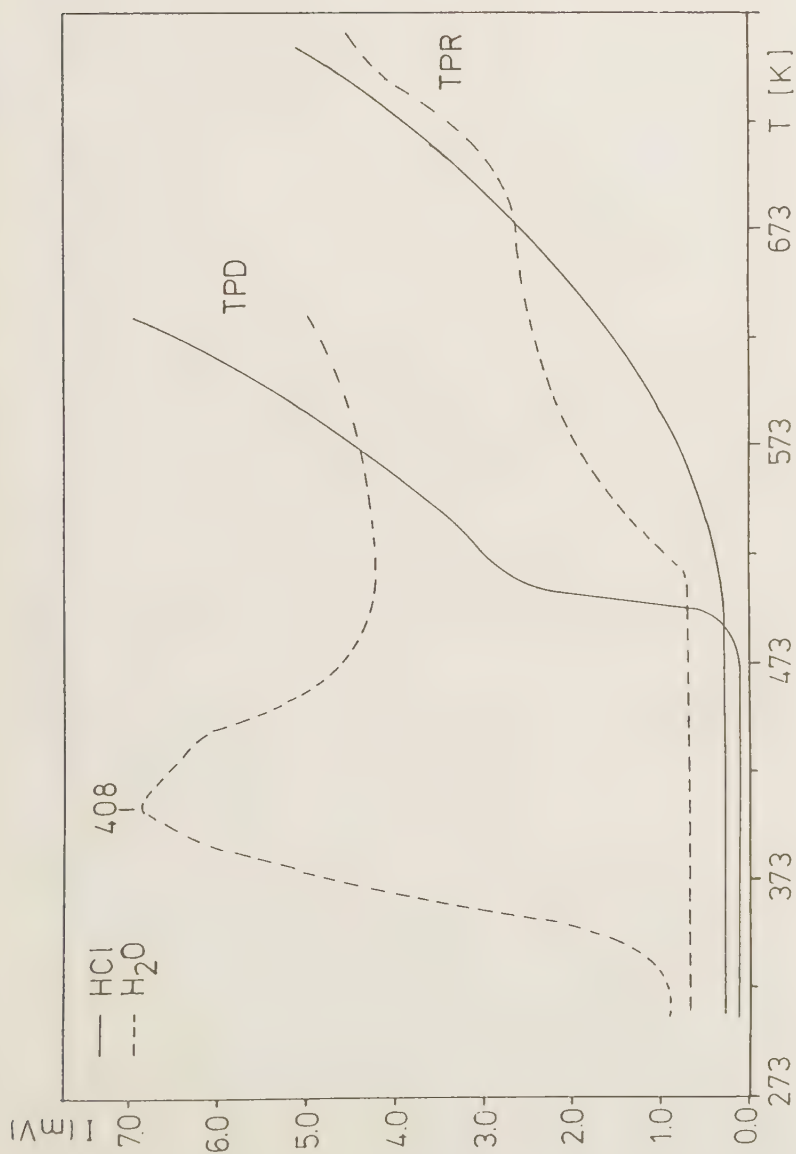


Abb. 6.25. TPD/TPR eines unbehandelten 5 OsAl.

6. 2. 5. 2. TPD/TPR nach isothermer CO-Adsorption

Die Versuchsbedingungen sowie die Durchführung sind analogen von 1 OsAl (siehe Abschnitt 6.2.4.1.).

Im Gegensatz zu den TPD-Untersuchungen zeigen die TPR-Messungen nach der isothermen CO-Adsorption auffallende Unterschiede (siehe Abb. 6.26-28).

Während sich bei der thermischen Desorption die CO_2 -Entwicklung fast über den gesamten Temperaturbereich erstreckt, wobei die Hauptmenge oberhalb von 573 K freigesetzt wird, ist sie unter reduktiven Bedingungen unabhängig von der Vorbelegungstemperatur bis ca. 523 K beendet (siehe Tab. 6.3.).

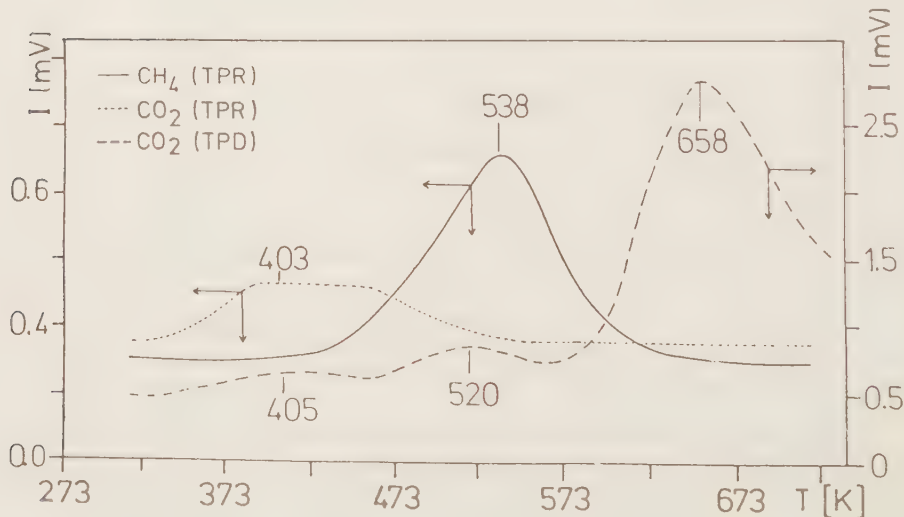


Abb. 6.26. TDS-Ergebnisse nach isothermer CO-Adsorption bei 300 K an 5 OsAl.

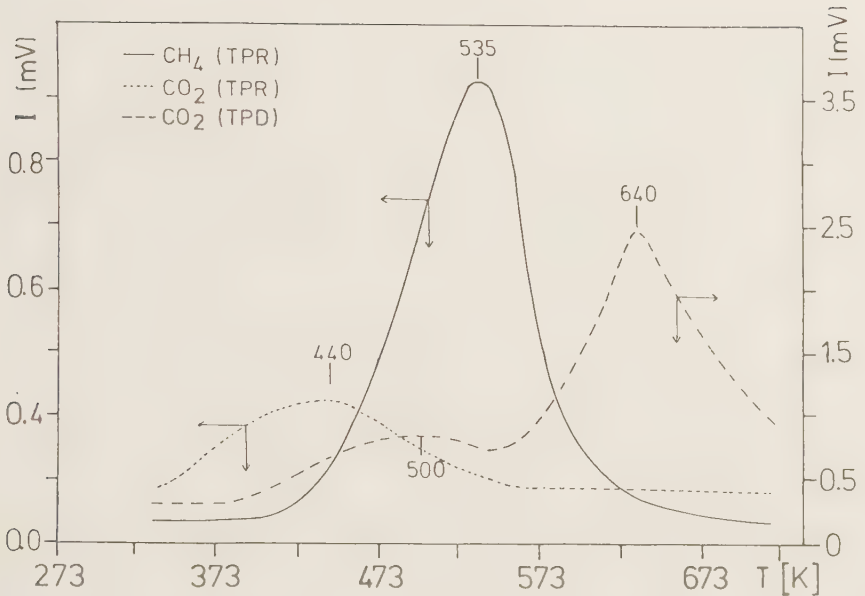


Abb. 6.27. TDS-Ergebnisse nach isothermer CO -Adsorption bei 373 K an 5 OsAl.

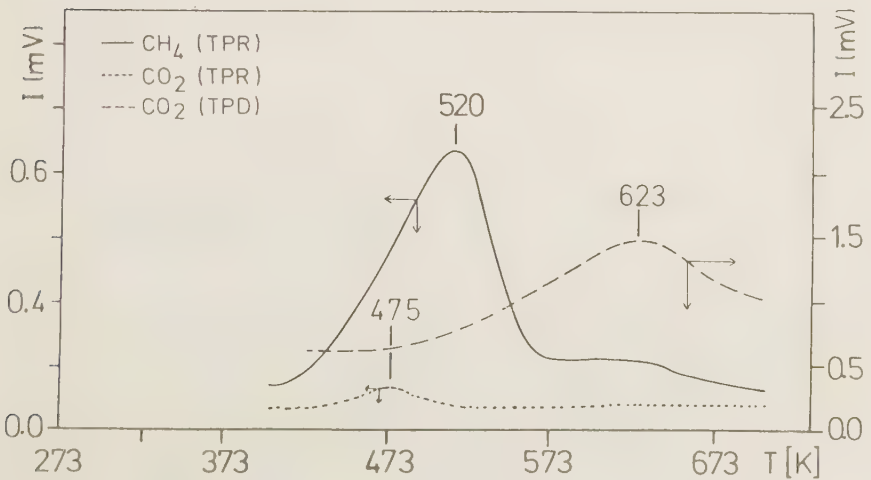


Abb. 6.28. TDS-Ergebnisse nach isothermer CO -Adsorption bei 473 K an 5 OsAl.

Stattdessen beobachtet man in allen Massenspektrogrammen das Auftreten von Methan. Der Vergleich der Peakflächen zeigt, daß nach der isothermen Adsorption bei 373 K das meiste CH_4 gebildet wird (Abb. 6.26-28). Wasser kann während der Reduktion nur oberhalb von 623 K in steigendem Maße registriert werden. Einen Überblick über die Einzelergebnisse enthält die Tabelle 6.3.

Tab. 6. 3 TDS-Ergebnisse nach der isothermen CO -Adsorption an 5 OsAl.

Adsorptionstemp. (K)	300			373		473
TPD						
Maximum CO ₂ (K)	405	520	658	500	640	623
Intensität (mV)	.18	.35	2.3	.55	2.2	.75
TPR						
Maximum CO ₂ (K)	403			440		475
Intensität (mV)	.14			.26		.03
Maximum CH ₄ (K)	538			535		520
Intensität (mV)	.60			1.4		.72

6. 2. 5. 3. TDS-Ergebnisse nach isothermer CO_2 Adsorption

Die Durchführung der Messungen erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie bei 1 OsAl (siehe 6.2.4.2.). Nach der CO_2 Adsorption bei 300 K bzw. 373 K erscheint im Massenspektrum jeweils nur ein einzelner intensiver CO_2 -Peak mit einem Maximum um 398 K bzw. 443 K (Abb. 6.29 und 6.30). Im Vergleich zum Anstieg der CO_2 -Entwicklung verläuft die Abnahme weniger stark und aus diesem Grund kann

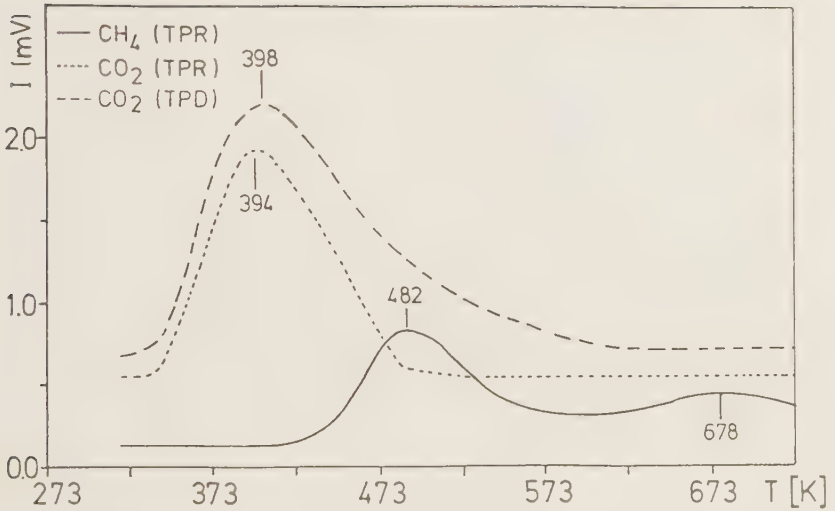


Abb. 6.29. TDS-Ergebnisse nach isothermer CO₂-Adsorption bei 300 K an 5 OsAl.

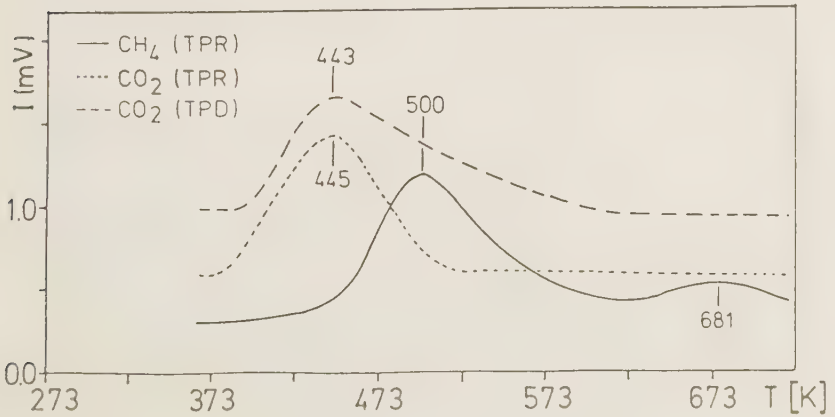


Abb. 6.30. TDS-Ergebnisse nach isothermer CO₂-Adsorption bei 373 K an 5 OsAl.

CO₂ bis 623 K nachgewiesen werden.

Einen völlig anderen Verlauf registriert man unter reduktiven Bedingungen (TPR). Der CO₂ Peak besitzt hier ein nahezu symmetrisches Aussehen und die CO₂ Bildung ist bis ca. 523 K beendet.

Stattdessen läßt sich zwischen 423 K und 723 K Methan nachweisen, wobei deutlich zwei Maxima zu unterscheiden sind. Das erste liegt abhängig von der Adsorptionstemperatur in dem Bereich zwischen 483 K und 550 K und umfaßt die Hauptmenge an Methan. Das zweite zeigt keine Abhängigkeit von der Vorbelegungstemperatur und erscheint um 680 K. Erwähnenswert sind in diesem Zusammenhang die Messungen nach der CO₂-Adsorption bei 473 K (siehe Abb. 6.31).

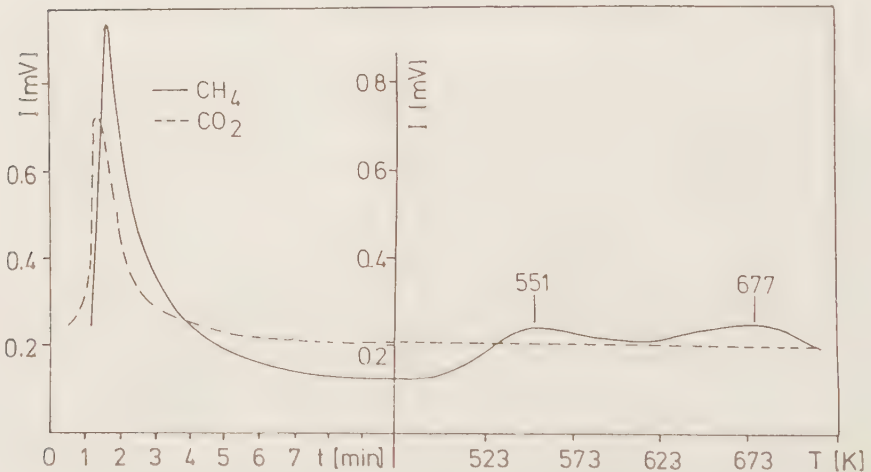


Abb. 6.31. TPR nach isothermer CO₂-Adsorption bei 473 K an
5 OsAl.

Nach dem Zuschalten von Wasserstoff bei 473 K registriert man sofort einen CO₂ und CH₄ Peak, der innerhalb weniger Minuten abklingt. Während der darauf folgenden Reduktion wird nur noch CH₄ gebildet. Auch hier beobachtet man zwei Maxima, obgleich das erste deutlich an Intensität verloren hat und bei ungefähr 550 K liegt. Das zweite Maximum erscheint dagegen unverändert um 680 K.

Führt man im Anschluß an eine Desorption eine Reduktion durch, so wird unabhängig von der Adsorptionstemperatur weder CH₄ noch CO₂ gefunden. Wie bei 1 OsAl taucht Wasser nur während der Reduktion bei Temperaturen oberhalb von 673 K auf.

In der Tabelle 6.4. sind die Einzelergebnisse zusammengefaßt.

Tab. 6.4. TDS-Ergebnisse nach der isothermen CO₂-Adsorption an 5 OsAl.

Adsorptionstemp. (K)		300	373	473			
TPD							
Maximum CO ₂	(K)	398	443	543			
Intensität	(mV)	1.4	.70	.10			
TPR							
Maximum CO ₂	(K)	394	445	kein CO ₂			
Intensität	(mV)	1.5	.80				
Maximum CH ₄	(K)	482	678	500	681	551	677
Intensität	(mV)	.72	.24	.92	.30	.30	.30

6. 3. Diskussion der Ergebnisse

6. 3. 1. Adsorptionsmechanismus

In einer schwach salzsauren Lösung von Chlorosmiumsäure liegt neben dem Anion $(\text{Os}(\text{Cl})_6)^{2-}$ auch ein Monoaquokomplex vom Typ $((\text{H}_2\text{O})\text{OsCl}_5)^-$ vor /126,127/.

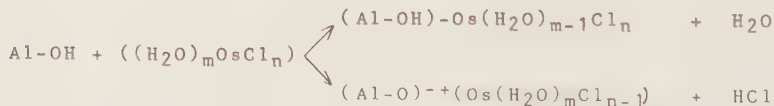
Als Mechanismus für die Adsorption der Osmium-Verbindungen auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kommen daher folgende Reaktionen in Frage:

a) über Anionenaustausch



In schwach saurer Lösung wird durch die Neutralisation des OH^- das Gleichgewicht nach rechts verschoben.

b) unter Ligandenwirkung der Oberfläche



Da in adsorbierter Form der Austausch zwischen OH^- und Cl^- erleichtert ist /128/, kann als Folgereaktion eines bereits adsorbierten Komplexes eine Kondensationsreaktion auftreten.

c) Kondensationsreaktion



Wie die TDS-Messungen zeigen (Abb. 6.25), erfolgt die Bildung des Katalysators oberhalb von 473 K und ist durch eine starke HCl Entwicklung gekennzeichnet. Damit erklärt sich auch die Tatsache, daß nach der Wasserstoffbehandlung bei 373 K im IR-Spektrum keine Osmiumcarbonylbänder auftreten (s. Abschnitt 6.2.2.1). Neben der Zersetzung von H_2OsCl_6 dürfte vor allem der Ligandenaustausch zwischen Chlor des Osmiumkomplexes und einer Al-O⁻ Gruppe (Reaktion b) den Hauptanteil an HCl liefern. Parallel dazu findet auch eine Austauschreaktion von Hydroxylgruppen mit Cl⁻ statt.

Die Reaktion von HCl mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurde bereits von Peri /79/ in den 60-iger Jahren untersucht. Er berichtet über eine starke Bindung des Cl⁻ mit der Oberfläche bei gleichzeitiger Erhöhung der Acidität der Lewis-aciden Zentren. Während der Desorption bei 1073 K wird von ihm hauptsächlich HCl gefunden.

Die vorliegenden TDS-Spektren belegen ebenfalls, daß nach der Reduktion bei 773 K noch Chlor auf der Trägeroberfläche vorhanden ist. Angaben über die Oberflächenreaktionen sind mit Hilfe der thermischen Desorptionsspektroskopie nicht möglich.

Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangen Odebumni et al. /152/ durch XPS-Messungen an Os/Al₂O₃-Proben (2 Gew.% Os). Nach einer 12-stündigen Reduktion (T = 673 K) finden sie ein Os/Cl Verhältnis zwischen 0,41 und 0,46. Die Analyse des Cl-Peaks zeigt, daß Chlor hauptsächlich an Aluminiumoxid gebunden bzw. als Aluminiumchlorid vorliegt.

6. 3. 2. Diskussion der IR-Ergebnisse

6. 3. 2. 1. Einfluß der Reduktionstemperatur

Wie bereits unter 6.1.1. ausgeführt wurde, sind die aus Carbonylclustern hergestellten Trägerkatalysatoren intensiv untersucht worden. Im Gegensatz dazu existieren über konventionell aus Osmiumverbindungen präparierte Katalysatoren nur einige IR-spektroskopische Untersuchungen /133,143,153,154/ (s. Tabelle 6.6.).

In einer frühen Arbeit von Kawtaradze und Sokolowa /154/ sind einige wenige Daten über CO-Adsorptionsbanden bei 193 K angegeben. Nach der Reduktion (573 K bzw. 673 K) einer aus OsCl_4 und Al_2O_3 dargestellten Probe (12 Gew.% Os) finden sie in Gegenwart von CO schwache Banden im Bereich zwischen 2060 cm^{-1} - 2020 cm^{-1} , 1940 cm^{-1} - 1910 cm^{-1} und 1770 cm^{-1} - 1720 cm^{-1} die sie metallischem Osmium zuordnen.

Zu anderen Ergebnissen gelangen Guerra und Schulman nach einer 20-stündigen Reduktion (648 K) eines mit $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$ imprägnierten SiO_2 /153/. Sie registrierten abhängig vom CO-Partialdruck Banden im Bereich zwischen 2080 cm^{-1} - 2060 cm^{-1} (w), 2012 cm^{-1} - 1990 cm^{-1} (s) und 1890 cm^{-1} - 1840 cm^{-1} . Nach ihrer Zuordnung handelt es sich dabei um $\text{Os}^0(\text{CO})_2$, $\text{Os}^0(\text{CO})$ bzw. $\text{Os}^{\text{O}}_2(\text{CO})$.

Auf Grund der wenigen Literaturdaten wurde der Einfluß der Reduktionstemperatur auf die Beschaffenheit der Osmiumkatalysatoren untersucht. Während an 1 OsAl nach der H_2 -Behandlung bei 373 K lediglich physisorbiertes CO beobachtet werden kann

(Abb. 6.1.b), erscheint bei 473 K ein zusätzliches Bandenpaar um 2028 cm^{-1} und 1950 cm^{-1} (Abb. 6.2.).

Die symmetrische bzw. asymmetrische Streckschwingung eines Os^{2+} -Dicarbonyls liegt, wie aus Untersuchungen an Osmium-Modellkatalysatoren bekannt ist (s. Abschnitt 6.1.1.), bei $2040\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ und $1940\text{--}80\text{ cm}^{-1}$, die von $\text{Os}^{(2-x)}(\text{CO})_2$ um 2015 cm^{-1} und 1925 cm^{-1} /143,148,151/.

Wie die Ergebnisse der vorliegenden Proben zeigen, ist eine einfache Übertragung dieser Erkenntnisse nicht möglich. Die Banden bei 2028 cm^{-1} und 1950 cm^{-1} (H_2 -Vorbehandlung bei 473 K) sind gegenüber den Banden des $\text{Os}^{2+}(\text{CO})_2$ zu niederen Frequenzen verschoben. Erst die Reduktion bei 573 K einer mit CO vorbehandelten Probe führt zum Auftreten einer Schulter um 2045 cm^{-1} sowie zu einer Verschiebung des Maximums von 1950 cm^{-1} nach 1960 cm^{-1} (Abb 6.2.e).

Nach der Wasserstoffbehandlung bis 473 K ist die Al_2O_3 -Oberfläche fast vollständig mit OH-Gruppen bedeckt. Die OH-Gruppendichte beträgt ca. $9 \times 10^{14}\text{ OH/cm}^2$ (siehe Tabelle 3.2). Es ist daher durchaus denkbar, daß deswegen bis 473 K keine Reaktion des Osmiums mit den Sauerstoffanionen der Oberfläche möglich ist. Die H_2 -Behandlung könnte in diesem Fall sogar zu Oxidationsstufen des Osmiums von kleiner als 2+ führen.

Ein weiterer Einfluß auf die CO-Schwingungsfrequenz ist im nukleophilen Charakter der OH-Gruppen begründet. Durch die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs mit den Osmiumkationen erhöht sich die Elektronendichte am Osmium. Das wiederum verursacht eine verstärkte Rückbindung in das antibindende π^* -Orbital der C-O Bindung. Die verringerte Bindungsstärke kommt in einer Verschiebung der Banden zu niederen Wellenzahlen zum Ausdruck.

Dieser Effekt wurde u.a. von Kuznetsov et al. /156/ am System $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ beschrieben. Sie berichten, daß bei Dehydroxylierungstemperaturen unterhalb von 573 K die Rutheniumcarbonylbanden bei deutlich niedrigeren Frequenzen auftreten.

Mit der zunehmenden Dehydroxylierung des Al_2O_3 nach der Erhöhung der Temperatur in Wasserstoff auf 573 K ist eine verstärkte Reaktion des Osmiums mit den Sauerstoffanionen der Trägeroberfläche möglich. Die Schulter um 2045 cm^{-1} und das Maximum um 1960 cm^{-1} stammen eindeutig von $\text{Os}^{2+}(\text{CO})_2$. Wegen der Stabilität der Os-O-Bindung (Tabelle 6.7.) und der relativ niedrigen Reduktionstemperatur stammt die gleichzeitig auftretende Bande um 2030 cm^{-1} nicht von nullwertigem Osmium (Abb. 6.2.e). Aufgrund der Breite der niederfrequenten Bande um 1960 cm^{-1} handelt es sich dabei um die gleiche Spezies, die das Bandenpaar bei 2028 cm^{-1} und 1950 cm^{-1} nach der Reduktion bei 473 K verursacht.

Nachdem die TPD-Messungen bis 473 K keine HCl-Bildung anzeigen, müssen die Cl-Liganden der Ausgangsverbindung (H_2OsCl_6) ebenfalls berücksichtigt werden. Die Literaturdaten der Osmiumchlordicarbonylkomplexe (siehe Tabelle 6.5) reichen von 2136 cm^{-1} und 2061 cm^{-1} /157/ bis zu 2015 cm^{-1} und 1920 cm^{-1} für das $(\text{OsCl}_4(\text{CO})_2)^-$ -Anion /155/.

Eine genauere Zuordnung des registrierten Bandendoublets bei 2028 cm^{-1} und 1950 cm^{-1} ist aufgrund der vorliegenden IR-Ergebnisse nicht möglich.

Beim Übergang zu höheren Reduktionstemperaturen (673 K und 773 K) wird nach der CO-Behandlung eine breite, intensive Bande mit einem Maximum zwischen $2040\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ registriert, die sich von ca. 2070 cm^{-1} bis 1900 cm^{-1} erstreckt. In mehreren Fällen ist eine Schulter mehr oder weniger deutlich unterhalb

von 2000 cm^{-1} zu erkennen. Außerdem wird zusätzlich ein Peak um 2125 cm^{-1} registriert.

Wie von den Untersuchungen der Osmiummodellkatalysatoren bekannt ist, werden Bandenpaare um 2130 cm^{-1} und 2030 cm^{-1} bzw. 2045 cm^{-1} und 1970 cm^{-1} einem Tri- bzw. Dicarbonyl des zwei-

Tabelle 6.5. IR-Banden einiger Osmiumcarbonylverbindungen

Verbindung	Lösungsmittel Träger	Frequenz (cm^{-1})			Lit.
$\text{Os}(\text{CO})_3\text{Cl}_2$	CCl_4	2136	2061		157
$\text{Os}(\text{CO})_3\text{Cl}_2$	CCl_4	2134	2059		159
		2129	2050	2032	159
$\text{Os}(\text{CO})_3\text{Br}_2$	CCl_4	2129	2057		157
$\text{Os}(\text{CO})_3(-\text{O}-\text{Si}\epsilon)_2$	SiO_2	2130	2045		136
$\text{Os}(\text{CO})_3(-\text{O}-\text{Al}\langle)_2$	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	2127	2034		136
$\text{Os}(\text{CO})_3(-\text{O}-\text{Al}\langle)_2$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2128	2037		142, 143
$\text{Os}(\text{CO})_2\text{I}_2$	Nujol	2119	2045	1988	157
$\text{Os}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$	CH_2Cl_2		2040	1975	157
$\text{Os}(\text{CO})_2(\text{SbPh}_3)_3\text{Cl}_2$	CH_2Cl_2		2031	1966	158
$\text{cis-}(\text{OsCl}_4(\text{CO})_2)^{2-}$	KBr		2015	1912	155
$\text{cis-}(\text{OsCl}_4(\text{CO})_2)^{2-}$	KBr		2003	1905	155
$\text{Os}(\text{CO})_2(-\text{O}-\text{Mg})_4$	MgO		2013	1920	130
$\text{Os}(\text{CO})_2(-\text{O}-\text{Al}\langle)_2$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		2045	1970	142, 143
$\text{Os}(\text{CO})_2(-\text{O}-\text{Al}\langle)_2$	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	2127	2034	1970	136
$\text{Os}(\text{CO})_2(-\text{O}-\text{Si}\epsilon)_2$	SiO_2	2130	2054	1975	136
$\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{Cl}_2$	C_6H_{12}	2114	2084	2071	145, 150
		2029	2016	1993	1988

1.) Cäsiumsalz;

2.) Tetraäthylammoniumsalz

wertigen Osmiums zugeordnet (siehe Tabelle 6.5 und Abschnitt 6.1.).

Das $\text{Os}^{2+}(\text{CO})_3$ und das $\text{Os}^{2+}(\text{CO})_2$, die für die hochfrequente Bande um 2125 cm^{-1} und die Schulter unterhalb von 2000 cm^{-1} verantwortlich sind, können jedoch nicht die Intensität sowie die Breite der Hauptbande erklären, selbst wenn man von einer stark heterogenen Umgebung der Osmiumcarbonyle auf der Trägeroberfläche ausgeht.

Wegen der relativ hohen Reduktionstemperaturen wird auch in nennenswertem Umfang die Bildung von metallischem Osmium erwartet. Infolge der Überlagerung mit den Tri- bzw. Dicarbonylbanden des Os^{2+} wird die genaue Angabe der Lage der $\text{Os}^0(\text{CO})$ -Bande erschwert. Aus diesem Grund sind zwei zusätzliche Meßreihen durchgeführt worden. Dabei sollte das durch die Reduktion gebildete Osmium oxidiert bzw. dessen Entstehung verhindert werden.

1) Oxidation mit Sauerstoff bei 373 K

Nach der milden Oxidation ($\text{P}_{\text{O}_2} = 10\text{ Torr}$; $T = 373\text{ K}$) und anschließender CO-Adsorption bei 300 K beobachtet man eine Abnahme der Halbwertsbreite der Hauptbande. Dabei wird die Überlappung mit der niederfrequenten Schulter abgebaut und es entsteht neben einem intensiven Peak um 2050 cm^{-1} eine deutlicher abgesetzte Schulter bei 1975 cm^{-1} . Der hochfrequente Peak oberhalb von 2100 cm^{-1} ist bei 1 OsAl im Vergleich zur Bande um 2050 cm^{-1} intensiver und erscheint bei etwas niedriger Frequenz (2117 cm^{-1} ; Abb. 6.14.). Der Vergleich mit den wasserstoffbehandelten Proben zeigt ansonsten kaum eine Veränderung in den IR-Spektren. Mit zunehmender Adsorptionstemperatur nimmt die Intensität der niederfrequenten Schulter um 1975 cm^{-1} verstärkt zu (Vergl. Abb. 6.5; 6.10). Mit 5 OsAl erreicht sie bereits bei 423 K

die Intensität der Hauptbande (Abb. 6.20). Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß nach der Sauerstoffbehandlung bei 373 K der Anteil des Os^{2+} unter Bildung von Di- bzw. Tricarbonylen zunimmt, aber eine vollständige Oxidation nicht erreicht wurde.

2) Thermische Vorbehandlung

Im Unterschied zur Wasserstoffvorbehandlung wurde die Probe ausschließlich bei 673 K im Vakuum geheizt. Ähnlich wie bei den oxidierten Proben zeigen die IR-Spektren nach der CO-Adsorption einen kleinen Peak um 2128 cm^{-1} sowie zwei separate Maxima um 2050 cm^{-1} und 1980 cm^{-1} anstelle einer breiten Hauptbande (Abb. 6.7.).

Weitere Hinweise auf eine Bande des $\text{Os}^0(\text{CO})$ im Bereich oberhalb von 2000 cm^{-1} liefern die Spektren des 5 OsAl.

Steigert man die Desorptionstemperatur nach der CO-Behandlung (Reduktionstemperatur 523 K) auf 473 K, so werden die beiden Flanken der Hauptbande verstärkt abgebaut. Im IR-Spektrum erscheint ein separates Maximum bei 2006 cm^{-1} sowie 2 Schultern um 2047 cm^{-1} und 1985 cm^{-1} . Eine weitere Erhöhung der Desorptionstemperatur auf 523 K verursacht den vollständigen Abbau dieser Bande, wobei die Schultern als separate Banden zurückbleiben. Auch die bei 773 K mit Wasserstoff vorbehandelte Probe zeigt bei den Desorptionmessungen ein ähnliches Verhalten. Die Position des Maximums nach dem Evakuieren bei 473 K liegt aber mit 2014 cm^{-1} um fast 10 cm^{-1} höher (Abb. 6.19.a-d). Bei 1 OsAl tritt diese Erscheinung nur andeutungsweise auf. Nach vorausgegangener CO-Adsorption bei 300 K einer bei 673 K mit H_2 vorbehandelten Probe, erscheint nach der Desorption bei 573 K ein schwaches Maximum um 2000 cm^{-1} (Abb. 6.6.e).

Der Unterschied zwischen dem 1 %- bzw. 5 %igen Osmiumkatalysator kann über ein unterschiedliches Reduktionsverhalten erklärt werden. Eine niedrige Beladung bewirkt die Bildung kleinerer Teilchen. Infolge der stärkeren Wechselwirkung der höher dispersen Osmiumprecursor mit dem Sauerstoff der Trägeroberfläche sowie der Stabilität der Os-O-Bindung wird die Reduktion erschwert. Der Anteil an metallischem Osmium sollte daher konsequenterweise beim 5 %igen Osmiumkatalysator größer sein.

Tabelle 6. 6 IR-Banden von CO an Osmium

Träger	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Zuordnung	Lit.
SiO ₂	2080-2060	Os ⁰ -(CO) ₂ Os-(CO)(CO)	153
	2012-1990	Os ⁰ -CO	
	1890-1840	Os ⁰ ₂ -CO	
SiO ₂	2034	Os ⁰ -CO	136
Al ₂ O ₃	2060-2020	---	154
	1940-1910		
	1770-1720		
γ-Al ₂ O ₃	2030	Os ⁰ -CO	136

Ein zusätzliches Indiz auf die Position der Os⁰(CO)-Bande liefern die IR-Messungen nach der CO-Behandlung bei höheren Temperaturen. Vermutlich infolge der Reduktion von höherwertigem Osmium zu Os⁰ verschiebt sich die Position der Hauptbande zu niedrigeren Wellenzahlen. So wandert die Bande bei 1 OsAl nach der CO-Adsorption bei 673 K von 2045 cm⁻¹ nach 2030 cm⁻¹ (Abb. 6.5.; 6.10.). Der damit verbundene Intensitätsrückgang wird auf andere Ursachen zurückgeführt und in Abschnitt 6.3.2.4. gesondert behandelt. Eine gleichgerichte-

te Verschiebung tritt auch an 5 OsAl nach der Reduktion bei 623 K auf.

Die wichtigsten Hinweise auf die Position der $\text{Os}^0(\text{CO})$ -Bande stammen aus den Tieftemperaturexperimenten. Nach der CO-Behandlung bei 80 K einer frisch reduzierten Probe kann nur eine breite Bande um 2045 cm^{-1} beobachtet werden. Die symmetrische Form, sowie das Fehlen zusätzlicher Peaks bzw. Schultern, lassen auf einen einzigen Adsorptionszustand eines Monocarbonyls schließen. Bei tiefen Temperaturen können jedoch Verschiebungen von Banden auftreten, die sich aus den veränderten Adsorptionsverhältnissen auf der Katalysatoroberfläche ergeben. So kann infolge einer höheren CO-Bedeckung sowie einer damit verknüpften Änderung der räumlichen Anordnung der CO-Moleküle, ein Einfluß auf die Dipol-Dipol Wechselwirkung nicht ausgeschlossen werden. Wie aus den IR-Spektren ersichtlich ist (Abb. 6.3., 6.4., 6.8., 6.9., 6.17.) werden aber nur geringe Verschiebungen beim Übergang von 80 K auf 300 K bzw. von 300 K auf 80 K registriert. Über das Verhalten der Osmiumkatalysatoren gegenüber CO bei 80 K wird in Abschnitt 6.3.2.2. ausführlich eingegangen.

Sämtliche IR-Messungen deuten darauf hin, daß es sich bei der Bande um 2045 cm^{-1} um linear an Os^0 gebundenes CO handelt. Wegen der unvollständigen Reduktion und der damit verbundenen Überlagerung mit den Banden von $\text{Os}^{2+}(\text{CO})_3$ und von $\text{Os}^{2+}(\text{CO})_2$ (2130 cm^{-1} und 2030 cm^{-1} bzw. 2045 cm^{-1} und 1970 cm^{-1}), sowie einer nicht auszuschließenden Frequenzverschiebung bei tiefen Temperaturen ist eine genaue Angabe der Position nicht möglich. Die relative Breite der Bande läßt sich auf verschiedene Ursachen zurückführen. Neben einer heterogenen Oberfläche (Cl^- -Ionen) spielen sicherlich die Teilchengrößenverteilung sowie die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen CO-Molekülen

mit unterschiedlicher räumlicher Anordnung eine Rolle.

Vergleiche mit geträgerten Rutheniumkatalysatoren zeigen, daß die Zuordnung einer Bande bei 2045 cm^{-1} an $\text{Os}^0(\text{CO})$ in einem durchaus vernünftigen Bereich liegt. Die Carbonylschwingung des $\text{Ru}^0(\text{CO})$ liegt nach übereinstimmender Auffassung um 2030 cm^{-1} . Die höherfrequenten Banden um 2080 cm^{-1} und 2140 cm^{-1} werden dagegen einem partiell bzw. vollständig oxidierten Ruthenium zugeordnet /174/.

Über CO-Schwingungsfrequenzen an metallischem Osmium sind aus der Literatur nur wenige und teilweise widersprüchliche Angaben bekannt (s. Tabelle 6.6.). Vergleichbare Ergebnisse stammen von Psaro et al. /136/. Nach einer 20-stündigen Reduktion ($T = 673\text{ K}$) einer aus Osmiumcarbonylclustern präparierten Probe finden sie, abhängig vom Träger ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bzw. SiO_2), eine breite Bande bei 2030 cm^{-1} bzw. 2034 cm^{-1} .

Die hochfrequente Bande zwischen 2080 cm^{-1} und 2060 cm^{-1} , wie sie von Guerra und Schulman an SiO_2 geträgerten Osmiumproben beschrieben wird /153/, ist möglicherweise auf kationisches Osmium zurückzuführen. Über eine vergleichbare Bande um 2070 cm^{-1} an den vorliegenden Proben wird in Abschnitt 6.3.2.4. berichtet.

6. 3. 2. 2. Verhalten bei tiefen Temperaturen

IR-Messungen am System Rh/Al₂O₃ haben gezeigt, daß in CO-Atmosphäre während des Erwärmens von 77 K auf 300 K, unterhalb von 200 K eine Reaktion des Rh⁰ mit der Trägeroberfläche stattfindet, wobei Rh⁺ gebildet wird (siehe Abschnitt 4.3.).

Im Spektrum einer reduzierten, auf 80 K abgekühlten Osmiumprobe erscheint nach der CO-Zugabe eine breite Bande, deren Maximum sich zwischen 2045 cm⁻¹ - 2050 cm⁻¹ bewegt (Abb. 6.3.; 6.7; 6.16). Die beiden zusätzlichen Peaks um 2160 cm⁻¹ und 2185 cm⁻¹ stammen, wie in Abschnitt 3.4.1. ausgeführt wurde von an Al₂O₃ gebundenem CO.

Die symmetrische Form der Tieftemperaturbande, sowie das Fehlen von zusätzlichen Peaks bzw. Schultern, lassen auf einen einzigen Adsorptionszustand eines Osmiummonocarbonyls schließen, der wie im vorangegangenen Abschnitt dargelegt wurde, von Os⁰(CO) stammt.

Wird die Probe auf 300 K erwärmt, so entwickelt sich ab 150 K ein hochfrequenter Peak oberhalb von 2120 cm⁻¹. Parallel dazu erfolgt eine Intensitätszunahme der Hauptbande bei gleichzeitiger Verschiebung des Maximums um einige Wellenzahlen zu höheren Frequenzen. Beim erneuten Abkühlen tritt keine Umkehrung dieses Vorgangs auf (Abb. 6.8.; 6.16.).

Die hochfrequente Bande kann durch eine Pumpzeit von mehr als 10 Minuten bei 80 K nicht entfernt werden. Ebenso irreversibel ist die Verschiebung der Hauptbande. Das gleiche gilt auch, wenn die Probe nach der Reduktion mit CO bei 300 K behandelt und anschließend abgekühlt wird (Abb. 6.4.). Diese Erscheinungen sind unabhängig vom Osmiumgehalt und werden allgemein bei Reduktionstemperaturen über 573 K beobachtet.

Das Auftreten des hochfrequenten Peaks und die damit verbundene Intensitätszunahme der Hauptbande ab 150 K hat seine Ursache in der Bildung von $\text{Os}^{2+}(\text{CO})_3$. Die schwache Verbreiterung der Bande im Bereich unterhalb von 2000 cm^{-1} , sowie die parallel dazu verlaufende Verschiebung des Maximums zu höheren Wellenzahlen zeigt außerdem Anteile von $\text{Os}^{2+}(\text{CO})_2$. Die Bildung von $\text{Os}^{2+}(\text{CO})_3$ und $\text{Os}^{2+}(\text{CO})_2$ muß über eine Oxidation des nullwertigen Osmiums in Gegenwart von CO verlaufen.

Tabelle 6.7. Bindungslängen und Bindungsenergien (ΔH) von Osmium und Osmiumcarbonylen

Verbindung	Bindung	Bindungslänge (nm)	ΔH (KJmol^{-1})	D_0 (KJmol^{-1})	Ref.
$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$	Os-Os	0,288			166
	Os-Os		94		167
	Os-Os		129	397	162
	Os-CO		201		167
	Os-CO		190		162
$\text{Os}_5(\text{CO})_{16}$	Os-Os	0,275	116		168
		0,288	94		168
	Os-CO		205		168
$\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$	Os-Os	0,273	120		169
		0,278	110		169
		0,280	107		169
		0,283	102		169
	Os-CO		208		169
$\text{Os}(\text{Metall})$	Os-Os		131,7		164
	Os-Os	0,2675			161
	Os-O		>594		163

D_0 = Dissoziationsenergie

Als Triebkraft dieser Oxidation wird die relativ große Bindungsenergie der Os-O-Bindung vermutet. Sie liegt mit mehr als 594 kJmol^{-1} wesentlich höher als die der Os-Os-Bindung (s. Tabelle 6.7.).

Der Abstand der Osmiumatome in den Di- bzw. Tricarbonylen ist von Knözinger und Zhao /143/ berechnet worden. Als Grundlage dafür verwendeten sie die Intensitätsverhältnisse der jeweiligen Bandenpaare. Sie bestimmten bei Annahme einer C_{3v} -Symmetrie für $\text{Os}^{2+}(\text{CO})_3$ einen Os-Os-Abstand von 0,59 nm und für $\text{Os}^{2+}(\text{CO})_2$ (C_{2v}) je nachdem, ob die CO-Paare senkrecht oder parallel zueinander stehen, einen Abstand von 0,42 nm bzw. 0,3 nm. Der Abstand in metallischem Osmium dagegen beträgt 0,268 nm /161/, in den Osmiumcarbonylen zwischen 0,27 nm bis 0,29 nm (siehe Tabelle 6.7.).

Die Bildung von Di- bzw. Tricarbonylen läßt sich wegen deren größerem Platzbedarf nur über eine Desintegration kleinerer Osmiumteilchen mit parallel dazu verlaufender Oxidation erklären. Die Intensitätszunahme der Carbonylbanden mit steigenden Adsorptionstemperaturen dürfte hauptsächlich auf eine fortschreitende Desintegration metallischer Osmiumteilchen zurückzuführen sein (s. Abschnitt 6.3.2.4.).

Die einzige bekannte Literaturstelle über Tieftemperaturmessungen an geträgerten Osmiumkatalysatoren stammt von Kawtaradze und Sokolowa /154/. Leider sind in dieser Arbeit keine Spektren abgebildet und es existieren nur vage Angaben über die CO-Adsorption bei 213 K. Die Autoren erwähnen lediglich drei Frequenzbereiche (s. Tabelle 6.6.), wobei die schwache Bande zwischen 2020 cm^{-1} und 2060 cm^{-1} unabhängig vom CO Druck ist ($3\cdot 10^{-5}$, $1\cdot 10^{-5}$, bzw. 10^{-5} Torr CO).

6. 3. 2. 3. Verhalten bei 300 K

Typische IR-Spektren nach der CO-Adsorption bei 300 K finden sich in Abb. 6.5.b, 6.8.b, 6.10.b und 6.15.b. Diese Spektren zeigen neben einem hochfrequenten Peak ($\sim 2120 \text{ cm}^{-1}$) eine breite Bande mit einem Maximum bei 2045 cm^{-1} bis 2050 cm^{-1} . Wie aus den Ausführungen in den vorangegangenen Abschnitten hervorgeht, handelt es sich bei der breiten Hauptbande um eine Überlagerung mehrerer Einzelbanden.

Neben linear an Os^0 gebundenem CO ($\sim 2040 \text{ cm}^{-1}$) liegt hauptsächlich $\text{Os}^2+(\text{CO})_2$ (2050 cm^{-1} und 1970 cm^{-1}) und $\text{Os}^2+(\text{CO})_3$ ($2120\text{-}30 \text{ cm}^{-1}$ und 2030 cm^{-1}) vor. Eine Verlängerung der Adsorptionsdauer von 1 auf 60 Minuten, sowie die Erhöhung des CO-Druckes auf 20 Torr haben keine nennenswerte Auswirkung auf Form, Intensität bzw. die Position der Banden. Das gleiche gilt auch bei einer Erniedrigung des CO-Drucks auf weniger als 10^{-3} Torr.

6. 3. 2. 4. Verhalten bei höheren Temperaturen

Die unterhalb von 200 K beginnende Umwandlung des $\text{Os}^0(\text{CO})$ in $\text{Os}^2+(\text{CO})_3$ und $\text{Os}^2+(\text{CO})_2$ setzt sich bei höheren Temperaturen fort. Bis 473 K dominiert in CO-Atmosphäre ($P_{\text{CO}} = 10 \text{ Torr}$) die Bildung von $\text{Os}^2+(\text{CO})_3$. In den Spektren (Abb. 6.5, 6.10, 6.15, 6.18.) ist dies an der Intensitätszunahme der hochfrequenten Bande ($\sim 2120 \text{ cm}^{-1}$) sowie der Hauptbande zu erkennen. Gleichzeitig verlagert sich das Maximum der letzteren zu niedrigeren Wellenzahlen. Oberhalb von 473 K verringert sich der Anteil des Tricarbonyls, während der des Dicarbonyls weiter zunimmt. In den Spektren drückt sich das in der Zunahme der niederfrequenten Flanke der Hauptbande aus. In einigen Fällen, hauptsächlich bei 5 OsAl, wird sogar eine deutlich aus-

geprägte Schulter um 1975 cm^{-1} sichtbar.

Trotz des abnehmenden $\text{Os}^{2+}(\text{CO})_3$ -Anteils verschiebt sich das Maximum weiter zu niederen Wellenzahlen, obwohl es sich infolge der Zunahme an $\text{Os}^{2+}(\text{CO})_2$ in umgekehrter Richtung bewegen sollte. Als Ursache wird dafür neben einer möglichen Reduktion von Os^{2+} zu Os^0 die Bildung von Kohlenstoff angenommen. Dieser wirkt als Elektronendonator und verstärkt die Rückbindung elektrischer Ladung des Metalls in das antibindende π^* -Orbital des CO. Dabei wird die CO-Bindung geschwächt und die Schwingungsfrequenz zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben /176,177/.

Als Quelle für Kohlenstoff kommt entweder eine dissoziative CO-Adsorption (s. Abschnitt 6.3.3.2.) und/oder die Disproportionierung von CO in Kohlenstoff und CO_2 in Frage.

Das Auftreten einer Schulter um 2070 cm^{-1} könnte ein Hinweis für eine dissoziative CO-Adsorption sein. Die Schulter stammt, wie in diesem Abschnitt noch ausgeführt wird, vermutlich von einem Carbonyl eines partiell oxidierten Osmiums.

Steigert man die Temperatur in CO auf über 573 K, so erfolgt ein partieller Abbau aller Banden, der mit steigender Temperatur verstärkt wird. Während die Bildung der Di- bzw. Tricarbonyle an Modellkatalysatoren bei höheren Temperaturen dokumentiert ist (s. Abschnitt 6.1.1.), bereitet die Erklärung des Intensitätsrückgangs gewisse Schwierigkeiten. Als Ursache sind unterschiedliche Vorgänge auf der Katalysatoroberfläche denkbar.

1. Teilchenaggregation:

TEM-Aufnahmen (Transmission Electron Microscopy) von Osmiummodellkatalysatoren zeigen unter milden Reduktionsbedingungen keine größeren Metallteilchen /141,143,151/. Die Teilchengröße

Be bewegt sich um 1 nm /141,152/.

Unter verschärften Reduktions- ($P_{H_2} = 10$ bar; $t = 10$ Stunden $T = 548$ K) bzw. Reaktionsbedingungen ($P_{H_2/CO} = 10$ bar; $t = 40$ Std.) wird Metallaggregation beobachtet, wobei die durchschnittliche Teilchengröße auf über 2 nm ansteigt /152/.

Die Teilchengröße der untersuchten 5%igen Osmiumprobe liegt nach der Reduktion bei 773 K bereits im Bereich von 0,5 bis 4 nm /170/. Leider sind von 5 OsAl keine TEM-Aufnahmen nach der CO-Behandlung verfügbar.

Eine von Odebumni et al. /152/ nach der Imprägnierungsmethode aus H_2OsCl_6 und $\gamma-Al_2O_3$ hergestellten Probe mit dem gleichen Osmiumgehalt zeigt nach der Behandlung mit einem H_2/CO -Gemisch Teilchengrößen um 7 nm.

Bei höheren CO-Adsorptionstemperaturen setzt möglicherweise unter einem zunehmend reduktiven Einfluß von CO, eine verstärkte Metallaggregation ein, die die Desintegration der Metallteilchen überlagert. Als Folge der Metallaggregation nimmt die Anzahl der Adsorptionsplätze ab. Die anfängliche Intensitätszunahme der Dicarbonylbanden zeigt, daß das Tricarbonyl stärker von der Metallaggregation betroffen ist.

An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, daß bei der nicht reduzierten Probe (thermisch bei 673 K vorbehandelt) die Intensität der Tricarbonylbanden bis 673 K zunimmt (Abb. 6.7.).

2. Reaktion des Osmiums mit dem Träger

Eine aus Osmiumclustern und $\gamma-Al_2O_3$ hergestellte Probe zeigt laut Psaro et al. /136/ nach einer 40-stündigen CO-Behandlung ($P_{CO} = 400$ Torr; $T = 623 - 673$ K) ein sehr komplexes IR-Spektrum. Nach ihrer Auffassung dringen bei höheren Temperaturen die Osmiumionen teilweise in das Aluminiumoxidgitter unter Bildung eines Oberflächenspinells ein, deren Carbonylbanden

gegenüber den ursprünglichen Carbonylbanden verschoben sind. Hinweise für ein derartiges Verhalten bei höheren Temperaturen finden sich auch bei anderen Al_2O_3 geträgerten Übergangsmetallen wie Ruthenium /156/ und Rhodium /171,172/.

Welche Vorgänge und in welchem Maße sie für die Intensitätsabnahme verantwortlich sind, läßt sich mit der IR-Spektroskopie allein nicht klären. Darüberhinaus wird eine Reduktion des Os^{2+} nicht ausgeschlossen, die ebenfalls zum Intensitätsrückgang beitragen kann.

Eine weitere Schwierigkeit bereitet die Interpretation der hochfrequenten Schulter um 2070 cm^{-1} , die vor allem bei 5 OsAl bei Adsorptionstemperaturen oberhalb von 473 K auftritt (Abb. 6.18). Eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen ist gleichbedeutend mit einer festeren Bindung, was im Fall des CO durch eine verringerte Besetzung des antibindenden π^* Orbitals verursacht werden kann. Die Besetzung des π^* Orbitals ist abhängig von der Fähigkeit der d-Elektronen des Osmiums zur Rückbindung. Eine Abnahme der Rückbindung kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden:

1) Wechselwirkung mit benachbarten kationischen Zentren

Ist ein Osmiumcarbonyl von anderen kationischen Zentren umgeben, so kann zwischen diesen eine Wechselwirkung in der Art auftreten, daß die d-Elektronendichte am Osmium erniedrigt wird.

2) Erhöhung der Oxidationsstufe des Osmiums

Die Erhöhung der Oxidationsstufe ist mit einer Abnahme der für die Rückbindung zur Verfügung stehenden d-Elektronen verbunden.

Die Oxidation des Osmiums ist nur dann denkbar, wenn ein Teil des CO dissoziativ gebunden wird. Zwar zählt Osmium wie auch Ruthenium zu den Elementen, die CO bei niedrigen Temperaturen nur assoziativ adsorbieren /173/, doch diese Klassifizierung muß nicht zwingend für geträgerte Katalysatoren gelten. Über die Dissoziation von CO an geträgerten Rutheniumkatalysatoren wird in der Literatur mehrfach berichtet /176,177,180-183/.

Von der Chemie des Osmiums ist bekannt, daß die Oxidationsstufe $1+$ selten ist und die Verbindungen nicht stabil sind. Zwar konnte Os^{1+} mit EPR /144/ bei tiefen Temperaturen nachgewiesen werden, doch erscheint seine Entstehung als unwahrscheinlich. Dagegen ist das zweiwertige Osmium eine stabile und bei den aus Clustercarbonylen abgeleiteten Katalysatoren dominierende Oxidationsstufe. Allerdings wird für $\text{Os}^{2+}(\text{CO})$ eine wesentlich höherfrequente Bande erwartet. Von Rutheniumkatalysatoren ist bekannt, daß bei einer unvollständigen Reduktion neben einer Bande für $\text{Ru}^0(\text{CO})$ (2030 cm^{-1}) zusätzliche Banden um 2080 cm^{-1} und 2140 cm^{-1} auftreten /174/, die partiell bzw. vollständig oxidiertem Ruthenium zugeordnet werden.

Deeba und Gates /133/ veröffentlichten zum Vergleich mit Modellkatalysatoren die Spektren einer 1 bzw. 4 %igen Osmiumprobe aus H_2OsCl_6 und Al_2O_3 .

Im Spektrum der 4 %igen Probe erkennt man nach der CO-Behandlung bei 373 K u.a. eine Schulter oberhalb von 2050 cm^{-1} , die im Spektrum der 1 %igen Probe nicht vorhanden ist. Nach der Behandlung der Probe in stöndendem Helium bei 473 K ist diese nur noch sehr schwach im Spektrum zu erkennen. Leider finden sich im Text keine näheren Angaben über die Position dieser Schulter bzw. das Verhalten unter anderen Bedingungen.

Neben dem Adsorptions- wurde auch das Desorptionsverhalten bei höheren Temperaturen untersucht. Zusammenfassend ergibt

sich, daß bis 473 K das $\text{Os}^{2+}(\text{CO})_3$ teilweise abgebaut wird, während der Anteil an $\text{Os}^{2+}(\text{CO})_2$ leicht zunimmt (Abb. 6.7., 6.11.). Übersteigt die Temperatur 473 K, so nehmen die Intensitäten aller Banden verstärkt ab, wovon die Tricarbonylbanden ($\nu > 2120 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu \sim 2040 \text{ cm}^{-1}$) stärker betroffen sind als die des Dicarbonyls ($\nu \sim 2045 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 1975\text{-}80 \text{ cm}^{-1}$). Die Decarbonylierung des $\text{Os}^0(\text{CO})$ erfolgt bei 1 OsAl um 573 K (Abb. 6.11.e) bzw. bei 5 OsAl um 523 K (Abb. 6.19.c) und ist durch den Abbau einer Überlagerung zwischen der Hauptbande und der niederfrequenten Schulter um 1970 cm^{-1} gekennzeichnet. Beim Heizen im Vakuum bei 673 K bzw. 773 K wird das Tricarbonyl innerhalb weniger Minuten zersetzt.

Eine vollständige Decarbonylierung läßt sich dagegen selbst bei 773 K (Pumpzeit: 30 Minuten) nicht erreichen. Im IR-Spektrum verbleiben, wenn auch schwach ausgeprägt, zwei Banden um 2055 cm^{-1} und 1980 cm^{-1} ($\text{Os}^{2+}(\text{CO})_2$).

Das Verhalten beim Evakuieren ist von der Reduktionstemperatur unabhängig, sofern diese 573 K übersteigt. Im Unterschied zu 1 OsAl laufen diese Vorgänge mit 5 OsAl bei etwas niedrigeren Temperaturen ab (Abb. 6.16. 6.19.).

Die Desorptionsspektren des 5 OsAl zeigen außerdem beim Übergang von 10 auf 10^{-4} Torr CO den Abbau der hochfrequenten Flanke der Hauptbande (Abb. 6.16.a-c).

Dieses Verhalten dient als Beleg dafür, daß die Schulter im Bereich zwischen 2075 cm^{-1} und 2080 cm^{-1} , wie weiter oben erwähnt wurde, eine Einzelbande darstellt und nicht Bestandteil eines Doubletts ist.

Im Desorptionsverhalten unterscheiden sich die konventionell hergestellten Proben kaum von den Modellkatalysatoren. Während des Evakuierens zwischen 473 K und 573 K nimmt bei den letzteren die Intensität der Tricarbonylbanden zugunsten der Dicarbonylbanden ab. Ebenso ist die vollständige Decarbony-

lierung bis 770 K im Vakuum nicht durchführbar /136,138,142, 143,148/.

6. 3. 2. 5. Einfluß von Wasserstoff

Zum besseren Verständnis der katalytischen Eigenschaften der Osmiumkatalysatoren wurde mit Hilfe der IR-Spektroskopie der Einfluß von Wasserstoff auf adsorbiertes CO bestimmt.

Die auffälligste Veränderung besteht in der Verschiebung des Maximums der Hauptbande zu niedrigeren Frequenzen. Diese beginnt bereits bei 300 K ($2 - 5 \text{ cm}^{-1}$) und setzt sich mit steigender Temperatur über 2025 cm^{-1} ($T = 373 \text{ K}$) nach 2005 cm^{-1} ($T = 423 \text{ K}$) fort (Abb. 6.21.a-d).

Verursacht wird diese Verschiebung durch einen Abbau des höherfrequenten Anteils der Hauptbande. Bei 373 K kann noch ein schwacher Peak um 2088 cm^{-1} registriert werden (Abb. 6.21.c). Wie in Abschnitt 6.3.2.3. diskutiert wurde, handelt es sich dabei um ein Carbonyl eines partiell oxidierten Osmiums, welches in Gegenwart von Wasserstoff reduziert wird.

Erreicht die Temperatur in strömendem Wasserstoff 473 K, so nehmen alle Intensitäten drastisch ab (Abb. 6.21.e). Das IR-Spektrum zeigt nur noch schwache Maxima bei 2130 cm^{-1} , 2035 cm^{-1} , 2005 cm^{-1} und 1990 cm^{-1} . Ab 573 K wird lediglich ein kleiner Peak um 2035 cm^{-1} registriert (Abb. 6.21.f-g). Wird nach der H_2 -Behandlung die Probe evakuiert, auf 300 K abgekühlt und erneut mit CO behandelt, erhält man wieder das Ausgangsspektrum. Durch die Wasserstoffbehandlung wird also keine irreversible Veränderung auf der Katalysatoroberfläche ausgelöst.

Aus den IR-Spektren läßt sich ableiten, daß H_2 auf der Oberfläche in nächster Nachbarschaft zu CO adsorbiert wird. Dies folgt in indirekter Weise aus der Verschiebung der Banden.

Während die Hauptbande in Wasserstoff bei 423 K (Abb. 6.21.d) ein Maximum um 2008 cm^{-1} besitzt, verlagert es sich nach dem Evakuieren bei 300 K um einige Wellenzahlen ($\sim 5\text{ cm}^{-1}$) zu höheren Frequenzen (Spektrum nicht abgebildet).

Wasserstoff wirkt wie Kohlenstoff als Elektronendonator und erhöht die Ladungsdichte an der Metalloberfläche. Dies führt, wie bereits erwähnt wurde, zu einer verstärkten Rückbindung und somit zu einer Abnahme der CO-Schwingungsfrequenz. Diese Erscheinungen sind auch vom System Ru/Al₂O₃ bekannt /176 - 178/. Die Verschiebung der Carbonylbande des Ru⁰(CO) beträgt teilweise über 40 cm^{-1} (2043 cm^{-1} nach 1996 cm^{-1}) /176/.

Die Fähigkeit des Osmiums, Wasserstoff zu adsorbieren, wird auch durch thermische Desorptionsmessungen von Shanahan und Muetterties /175/ an Osmium Einkristallen (001-Fläche) bestätigt. Das Desorptionsmaximum für D₂ wandert, abhängig von der Bedeckung mit D₂, von 433 K (niedrige Bedeckung) nach 323 K - 333 K (hohe Bedeckung).

Neben der Koadsorption von Wasserstoff wird auch die Bildung von Kohlenstoff nicht ausgeschlossen. Infolge seiner Eigenschaft, als Elektronendonator zu wirken, könnte man nach dem Abkühlen auf 300 K und der erneuten CO-Behandlung eine Rotverschiebung der Hauptbande erwarten. Wie die ausführliche Diskussion in Abschnitt 6.3.3.2. zeigt, wird in den TPR-Spektren oberhalb von 473 K die Bildung von Methan beobachtet.

Als Zwischenstufe tritt dabei möglicherweise C_{ads} auf. Der adsorbierte Kohlenstoff reagiert weiter zu Methan und ist auf der Katalysatoroberfläche nicht mehr nachweisbar.

Der Vergleich mit den Desorptionsspektren zeigt, daß unter reduktiven Bedingungen der Abbau der Osmiumcarbonyle bei deutlich niedrigeren Temperaturen erfolgt. Ein vollständiger Abbau des Os²⁺(CO)₂ ist allerdings auch bei 673 K in H₂ nicht möglich.

6. 3. 3. Diskussion der TDS-Ergebnisse

6. 3. 3. 1. Temperaturprogrammierte Desorption (TPD)

Die experimentell ermittelten Werte zeigen sowohl für 1 OsAl als auch für 5 OsAl eine grundsätzliche Übereinstimmung. Vergleicht man die TPD-Spektren nach der isothermen CO-Adsorption (300 K, 373 K, 473 K), lassen sich im Verlauf der CO₂-Entwicklung drei mehr oder weniger deutlich ausgeprägte Maxima erkennen. Nachfolgend wird versucht, diese (T₁Max, T₂Max, T₃Max) im einzelnen zu interpretieren.

T₁Max

T₁Max befindet sich im Bereich zwischen 400 K und 500 K. Die Auswertung der Massenspektren zeigt, daß eine Abhängigkeit von der CO-Vorbelegungstemperatur besteht, während der Osmiumgehalt eine untergeordnete Rolle spielt. Beim Übergang der Adsorptionstemperatur von 300 K auf 373 K erhöht sich T₁Max um ca. 80 - 100 K von ca. 400 K auf 480 K bis 500 K (siehe Tabelle 6.8.).

Die CO₂-Entwicklung in diesem Temperaturbereich korreliert gut mit den IR-Spektren im Wellenzahlenbereich unterhalb von 1800 cm⁻¹. Während der CO-Behandlung entsteht bei T < 573 K hauptsächlich Bicarbonat, das durch die Banden um 1650 cm⁻¹ (ν_{asym}CO), 1460 cm⁻¹ (ν_{sym}CO) und um 1230 cm⁻¹ (δOH) gekennzeichnet ist (Abb. 6.12.).

Das Bicarbonat ist thermisch nicht stabil und wird beim Evakuieren unterhalb von 500 K vollständig zersetzt. Die Zunahme

des Desorptionsmaximums mit steigender Adsorptionstemperatur ist wahrscheinlich auf eine Modifizierung des Bicarbonats zurückzuführen. Detailliertere Aussagen sind aufgrund der vorliegenden Meßergebnisse nicht möglich.

T2Max

Im Gegensatz zu T1Max bewegt sich T2Max von 1 OsAl in einem engeren Temperaturintervall (560 K - 590 K). Auf 5 OsAl kann es nur nach der isothermen CO-Adsorption bei 300 K einwandfrei nachgewiesen werden (520 K). Bei höheren CO-Adsorptionstemperaturen wird es dagegen von T3Max überlagert. Führt man die analogen Messungen an γ -Al₂O₃ aus, so wird unabhängig von der Vorbelegungstemperatur, nur ein CO₂ Peak registriert, der ausschließlich in diesem Temperaturbereich auftritt (siehe Tabelle 6.8.).

Tabelle 6.8. CO₂-Maxima nach isothermer CO-Adsorption
TPD-Resultate.

Adsorptionstemp. (K)				300			373			473		
1 OsAl												
Maximum CO ₂	(K)	398-423	563				483	593	673	563	673	
5 OsAl												
Maximum CO ₂	(K)	405	520 658				498		640		628	
γ -Al ₂ O ₃												
Maximum CO ₂	(K)		575				579-623			571		

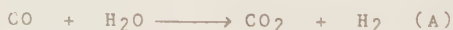
Die nahezu identischen CO_2 Werte für 1 OsAl (T2Max) sowie dem reinen Träger belegen, daß die CO_2 -Entwicklung nur vom Al_2O_3 bestimmt wird.

Vermutlich verursacht der höhere Osmiumgehalt in 5 OsAl eine Abnahme der unbeeinflussten Bereiche auf der Al_2O_3 -Oberfläche. Dieser verstärkte Einfluß bei 5 OsAl auf die Trägeroberfläche wird auch durch den um 40 K niedrigeren Wert von T2Max belegt.

T3Max

Die Hauptmenge an CO_2 wird oberhalb von 600 K freigesetzt, wobei T3Max für 5 OsAl um 20 - 30 K niedriger liegt als für 1 OsAl. Die CO-Adsorptionstemperatur besitzt keinen erkennbaren Einfluß auf das Desorptionsmaximum.

In den IR-Spektren beobachtet man bei Temperaturen oberhalb von 473 K einen zunehmenden Intensitätsrückgang der Carbonylbanden (siehe Abb. 6.7, 6.11.). Bei der 5 %igen Probe beginnt dieser bereits oberhalb von 423 K (Abb. 6.16, 6.19). Als mögliche Quelle für die CO_2 -Entwicklung kommt die "Wasser-Gas" Reaktion in Frage (A)



Da bei höheren Temperaturen kein molekular adsorbiertes H_2O mehr auf der Katalysatoroberfläche vorhanden ist, kann dieses nur aus der Dehydroxylierung der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche, wie es schematisch in Figur 6.1. wiedergegeben ist, stammen.

Zu diesem Ergebnis gelangt Alizo de Delgado nach der thermischen Behandlung einer, aus Osmiumcarbonylen und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ präparierten Probe /132/.



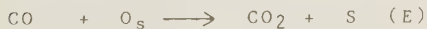
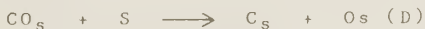
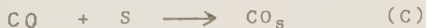
Figur 6. 1. Dehydroxylierung einer Al_2O_3 -Oberfläche

Die gaschromatographische Analyse der Zersetzungsprodukte zeigte u. a. ein CO_2 -Maximum um 600 K. Parallel dazu verläuft die Freisetzung von Wasserstoff, die die Annahme der "Wasser-Gas" Reaktion rechtfertigt.

Neben der Reaktion von CO und H_2O kommt aber auch die Disproportionierung von CO in Betracht (B).



TPD-Studien von Low und Bell /180/ an Al_2O_3 geträgerten Rutheniumkatalysatoren (5 Gew.% Ru) zeigen nach der CO -Behandlung bei 303 K ebenfalls zwei CO_2 -Peaks um 525 K und 660 K. Sie vermuten, daß ein Teil des CO dissoziativ gebunden wird. Der adsorbierte Sauerstoff kann anschließend eine weiteres CO Molekül zu CO_2 oxidieren (Reaktion C-E).



S = Adsorptionsplatz auf Al_2O_3 ; s = auf Oberfläche adsorbiert.

Leider wurden keine Vergleichsmessungen an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ durchgeführt um den Anteil des Trägers an der CO_2 -Entwicklung zu bestimmen.

Einen alternativen Reaktionsweg zur Bildung von Kohlenstoff aus einem geminalen Dicarbonyl schlagen Bossi et al. /192/ für Rutheniumkatalysatoren vor. Metallatome mit je zwei geminal gebundenen CO-Molekülen sind räumlich so angeordnet, daß zwischen benachbarten CO-Liganden eine Wechselwirkung stattfindet, die zur Bildung eines zyklischen CO-Komplexes führt (Fig. 6.2.).

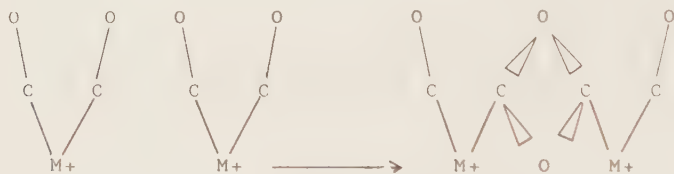


Fig. 6.2. Schematische Darstellung eines cyclischen CO-Komplexes.

Über diesen Komplex lassen sich Isotopenaustauschexperimente erklären, ohne daß eine Dissoziation des CO erforderlich ist. Bei höheren Temperaturen kann dieser Komplex unter Bindungsbruch in Kohlenstoff und CO_2 überführt werden.

Gegen die Annahme der Zersetzung "carbonat"-ähnlicher Strukturen sprechen mehrere Gründe.

Wie aus den IR-Spektren ersichtlich ist, bildet sich bei Temperaturen oberhalb von 573 K in CO-Atmosphäre Formiat. (Abb. 6.12.d), das durch Banden bei 1585 cm^{-1} (ν_{asymCO}), 1395 cm^{-1} ($\delta_{\text{C-H}}$) und 1380 cm^{-1} (ν_{symCO}) charakterisiert wird.

Das Formiat kann aber durch Heizen im Vakuum bei 673 K nicht zersetzt werden und scheidet somit als CO_2 -Quelle aus.

Ein weiteres Indiz gegen die Zersetzung eines Carbonats liefern die Untersuchungen mit CO_2 . Diese Meßreihe umfaßt die temperaturprogrammierte Desorption nach der isothermen CO_2 -Adsorption. Alle 3 Proben ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 1 OsAl, 5 OsAl) zeigen nur einen einzigen CO_2 -Peak. Das Maximum unterscheidet sich zwischen den einzelnen Proben nur um einige K und steigt einheitlich mit zunehmender Vorbehandlungstemperatur an (Tabelle 6.9). In keinem Fall wird ein CO_2 -Desorptionspeak oberhalb von 600 K beobachtet.

Auch im IR-Spektrum wird mit CO_2 unterhalb von 573 K hauptsächlich Bicarbonat und bei höheren Temperaturen in zunehmendem Maße Formiat registriert. Ebenso wie bei CO wird das Bicarbonat unterhalb von 473 K beim Heizen im Vakuum zersetzt, während die Formiatbanden bis 673 K keine merkliche Verringerung aufweisen.

Die CO_2 Desorption ist, im Gegensatz zu CO, vollständig unabhängig vom Metallgehalt.

Tabelle 6.9. CO_2 Maxima nach isothermer CO_2 Adsorption
TPD Resultate

Adsorptionstemp. (K)		300	373	473
1 OsAl				
Maximum CO_2	(K)	398	448	538
5 OsAl				
Maximum CO_2	(K)	398	443	543
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$				
Maximum CO_2	(K)	403	463	554-560

6. 3. 3. 2. Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)

Die Umwandlung von CO und H₂ in Methan wird von geträgertem Osmium katalysiert. Mit Hilfe der temperaturprogrammierten Reduktion und der IR-Spektroskopie lassen sich einige Hypothesen über die an der Katalyse beteiligten Spezies aufstellen.

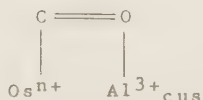
Am auffälligsten ist die Tatsache, daß in strömendem Wasserstoff die 1 %ige Osmiumprobe im Gegensatz zur 5 %igen Probe zwei CH₄ Maxima zeigt. Während der erste CH₄-Peak mit zunehmender CO-Vorbelegungstemperatur von ca. 500 K ($T_{\text{Ads}} = 300 \text{ K}$) bis 563 K ($T_{\text{Ads}} = 473 \text{ K}$) steigt, ist der zweite Peak davon relativ unabhängig und erscheint in den Massenspektren um 710 K (Tabelle 6.1).

Die CH₄ Entwicklung an 5 OsAl erreicht ein Maximum zwischen 520 K und 535 K und zeigt nur eine geringe Abhängigkeit von der CO Adsorptionstemperatur (siehe Tabelle 6.3.). Die CO₂-Entwicklung, die sich in reinem Helium fast über den gesamten Temperaturbereich erstreckt, ist im Wasserstoffstrom in allen Fällen bis 520 K beendet, wobei sich das Maximum unterhalb von 473 K befindet. Diese Beobachtung korreliert, wie unter Abschnitt 6.3.3.1. näher ausgeführt wurde, mit dem Auftreten der Bicarbonatbanden in den IR-Spektren.

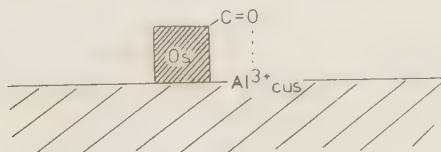
Die von Alizo de Delgado /132/ durchgeführte gaschromatographische Analyse der Zersetzungsprodukte von Os₃(CO)₁₂/Al₂O₃ Proben (0,7 Gew.% Os) während der temperaturprogrammierten Reduktion zeigt eine gute Übereinstimmung mit den vorliegenden Daten. Die CH₄-Entwicklung erreicht ebenfalls zwei Maxima (523 K und 693 K), während sich CO₂ nur bis ungefähr 500 K nachweisen läßt. Wird die Probe dagegen in einem Gemisch aus He, H₂ und CO (H₂:CO = 2:1) aufgeheizt, so tritt nur ein intensiver CH₄-Peak um 673 K auf. Die CO₂-Bildung verläuft dabei im Gegensatz zur Reduktion parallel zur CH₄-Bildung.

Über das Auftreten von drei CH_4 -Desorptionsmaxima berichten Low und Bell /180/ am System $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (5 Gew.% Ru) im Verlauf der temperaturprogrammierten Reduktion einer, mit CO vorbelegten Probe. Die Maxima liegen dabei abhängig von der CO-Adsorptionstemperatur bei 350 K, 460 K und 550 K ($T_{\text{Ads}} = 523$ K) bzw. 350 K, 550 K und 650 K ($T_{\text{Ads}} = 623$ K). Erfolgt die CO-Adsorption bei 303 K bzw. 423 K, so fehlt der Niedertemperaturpeak, und es verbleiben zwei Maxima um 400 K und 500 K.

Bei der Umwandlung von CO und H_2 in CH_4 bzw. höhere Kohlenwasserstoffe sind unterschiedliche Reaktionswege denkbar. Sie kann entweder über ein aktiviertes CO-Molekül oder über die Hydrierung von adsorbiertem Kohlenstoff verlaufen. Sind die aktiven Spezies mononukleare $\text{Os}^{\text{n}+}(\text{CO})_x$ -Komplexe, so kann die Aktivierung des CO mit Lewis aciden Zentren ($\text{Al}^{3+}_{\text{cus}}$) erfolgen /132,143,151,184,185/ (siehe Figur 6.3.).



Figur 6.3. Schematische Darstellung der CO Aktivierung an Al_2O_3 geträgerten Osmiumkatalysatoren.



Figur 6.4. Schematische Darstellung der CO-Aktivierung an Osmiummetallkristalliten auf der Al_2O_3 -Oberfläche

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Aktivierung über Kan-
n bzw. Ecken von Metallaggregaten /132,143,151,186/ (siehe
Figur 6.4.).

Bei der Aktivierung von CO spielt auch der Wasserstoff, wie
die IR-Spektren belegen, eine Rolle. Die in strömendem Was-
serstoff auftretende Verschiebung der Carbonylbande zu niedri-
geren Wellenzahlen (Abb. 6.21) kann durch eine Koadsorption
von Wasserstoffatomen erklärt werden. Die dadurch bewirkte
Schwächung der CO-Bindung (erhöhte Rückbindung vom Metall)
erleichtert die Umwandlung von CO in CH₄.

Als Quelle für adsorbierten Kohlenstoff kommt neben der Dis-
soziation (F) auch die Disproportionierung (B) von CO in Fra-
ge.



Bei geträgerten Ru-Katalysatoren wird allgemein die Ansicht
verreten, daß Kohlenstoff, zumindest teilweise, eine Rolle
bei der Methanisierung spielt /176,177,180-183,190,191/.
IR-spektroskopisch verursacht Kohlenstoff, wegen seiner Ei-
genschaft als Elektronendonator eine Rotverschiebung der Car-
bonylbande /143,176,177/ (siehe auch Abschnitt 6.3.2.4.).

In den IR-Spektren der untersuchten Proben ist eine derarti-
ge Verschiebung mit zunehmender Adsorptionstemperatur sicht-
bar (Abb. 6.5; 6.10; 6.12; 6.15).

Leider kann anhand der Meßergebnisse nicht zwischen Dissozia-
tion und der Disproportionierung von CO unterschieden werden.
Das Fehlen von CO₂ oberhalb von 523 K bedeutet keineswegs,
daß die Disproportionierung nicht abläuft, da, wie weiter un-
ten noch ausgeführt wird, CO₂ ebenfalls in CH₄ umgewandelt

werden kann.

An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, daß weder auf metallischem Osmium /173,174/ noch bei Einkristallen des Rutheniums die Kohlenstoffbildung bei niedrigen CO-Drücken beobachtet werden kann /187-189/.

Der von Singh und Grenga /190/ bei hohen Temperaturen ($T = 773 \text{ K}$), hohen Drücken ($P_{\text{CO}} = 760 \text{ Torr}$) und langen Reaktionszeiten ($t = 6 - 96 \text{ Stunden}$) auf polykristallinem Ruthenium gebildete Kohlenstoff ist nach Bossi et al. /192/ vollkommen inert gegenüber Wasserstoff.

In den IR-Spektren registriert man eine drastische Abnahme der Carbonylbanden in strömendem Wasserstoff bei 473 K , was auf ein Ende der Methanisierungsreaktion schließen läßt. Auch das erste CH_4 -Maximum während der temperaturprogrammierten Reduktion liegt in diesem Temperaturbereich (Abb. 6.22). Daraus folgt, daß die CH_4 -Bildung bei niedrigen Temperaturen (erstes Desorptionsmaximum von CH_4) über die direkte Hydrierung von aktiviertem CO bzw. C_{ads} verläuft. Eine Differenzierung zwischen den einzelnen, oben angeführten Reaktionen, ist mit den vorhandenen Daten nicht durchführbar.

Zur Erklärung des zweiten CH_4 -Maximums ($T_{2\text{Max}} > 700 \text{ K}$) kann die IR-Spektroskopie ebenfalls wichtige Hinweise liefern. In CO-Atmosphäre registriert man bei Temperaturen über 573 K Formiatbanden (Abb. 6.12.), die sich durch Abpumpen bei höheren Temperaturen ($T = 773 \text{ K}$) nicht entfernen lassen. Wird die Probe dagegen in Wasserstoff geheizt, so kann das Formiat ab 673 K nicht mehr nachgewiesen werden.

Es ist klar, daß Formiat keine notwendige Zwischenstufe bei der Methansynthese darstellt, da dieses auch auf reinem Al_2O_3 entsteht, wo mit Wasserstoff keine Methanbildung nachweisbar ist (siehe Abschnitt 3.3.2.2.).

Zur Umwandlung in CH_4 ist die Gegenwart von Metall erforderlich. Grundsätzlich sind zwei Reaktionswege denkbar:

- 1) Zerfall des Formiats unter dem katalytischen Einfluß des Osmiums nach (G) in CO und H_2O mit anschließender Hydrierung des CO



- 2) Direkte Hydrierung des Formiats, möglicherweise über mehrere Zwischenstufen (H)



Interessant sind in diesem Zusammenhang die TDS-Ergebnisse nach der isothermen CO_2 -Adsorption. Die Massenspektren von 1 OsAl, 5 OsAl bzw. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zeigen jeweils nur einen CO_2 -Desorptionspeak unabhängig davon, ob die Zersetzung in Helium (TPD) oder Wasserstoff (TPR) durchgeführt wurde.

Dabei liegen die Maxima bei konstanter Adsorptionstemperatur am reinen Träger um 10 bis 30 K niedriger als bei den Osmiumproben (siehe Abb. 6.10.).

Nach den Ausführungen im Abschnitt 6.3.3.1. stammt dieses CO_2 aus der Zersetzung von Bicarbonat. Gleichzeitig werden unter reduktiven Bedingungen zusätzlich zwei CH_4 -Maxima in den Massenspektren beobachtet. Der Vergleich mit den TPR-Daten nach der isothermen CO -Adsorption zeigt, daß diese bei nahezu den gleichen Temperaturen auftreten.

IR-spektroskopisch lassen sich während der CO_2 -Behandlung bis 673 K keine Carbonylbanden beobachten. Die dissoziative Bindung in CO_{ad} und O_{ad} kann somit ausgeschlossen werden.

Im Carbonatbereich erscheinen neben Bicarbonat- ab 573 K in zunehmendem Maße Formiatbanden. Ist zusätzlich H_2 vorhanden, so können diese bereits ab 473 K nachgewiesen werden. Während das Formiat durch Heizen im Vakuum bis 773 K nicht zersetzt werden kann, ist dies in H_2 bei Temperaturen von 673 K der Fall. Das Verschwinden der Formiatbanden im Wasserstoff um 673 K und die parallel dazu verlaufende Methanbildung in diesem Temperaturbereich ist sicherlich auf eine direkte Hydrierung des Formiats zurückzuführen.

Das gleichzeitige Erscheinen eines zweiten CH_4 -Maximums bei tieferen Temperaturen belegt, daß eine partielle Reduktion in CO und OH^- abläuft, wobei das CO über einen oder mehrere Reaktionswege in CH_4 überführt wird.

Ein denkbarer Mechanismus ist die umgekehrte "Wasser-Gas"-Reaktion (Gleichung A) /132,193,194/ unter Zerfall des CO_2 in CO. Dieses CO kann nun über die weiter oben diskutierten Reaktionswege in CH_4 überführt werden.

6. 4. Zusammenfassung

1.) Nach der Reduktion bei 773 K bildet sich auf der Al_2O_3 -Oberfläche metallisches Osmium. Die Schwingungsfrequenz des Monocarbonyls liegt um 2045 cm^{-1} .

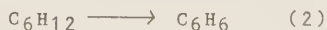
2.) Bei Raumtemperatur wird in Gegenwart von CO ein Teil des nullwertigen Osmiums zu Os^{2+} oxidiert. Dabei entstehen Di- und Tricarbonyle des Osmiums

- 3.) Ab 373 K läßt sich in CO-Atmosphäre ein Monocarbonyl von partiell oxidiertem Osmium nachweisen. Die dazu gehörige Schwingungsfrequenz liegt im Bereich von 2070 cm^{-1} bis 2080 cm^{-1} .
- 4.) Bei Temperaturen oberhalb von 573 K tritt eine Teilchenaggregation und/oder eine Reaktion des Osmiums mit dem Träger auf.
- 5.) Eine teilweise Dissoziation von CO-Molekülen wird vor allem bei Temperaturen über 300 K auf der Katalysatoroberfläche angenommen.
- 6.) Der dabei gebildete, adsorbierte Kohlenstoff kann neben CO mit H_2 bei Temperaturen zwischen 473 K und 573 K (abhängig von der CO Vorbelegungs-temperatur) in CH_4 umgewandelt werden.
- 7.) Neben C_{ads} kann die Bildung von Methan auch über Formiat als Zwischenstufe ablaufen. Diese Reaktion findet bei Temperaturen um 700 K statt.
- 8.) Zwischen 1 OsAl und 5 OsAl existieren Unterschiede bezüglich der Methanbildung. Die Umwandlung von CO in CH_4 verläuft bei 5 OsAl nicht über eine Hydrierung von Formiat.
- 9.) Die Adsorption von CO_2 ist nicht dissoziativ. Trotzdem wird nach der isothermen CO_2 -Adsorption in strömendem H_2 CH_4 beobachtet. Die Methanisierung verläuft vermutlich über Formiat und/oder eine Reduktion des Formiats zu CO ab.

7. OsCu/Al₂O₃

7. 1. Einführung

In den 70er Jahren beschäftigte sich Sinfelt /25-27,29,30/ mit bimetallischen Trägerkatalysatoren vom Typ RuCu/SiO₂ bzw. OsCu/SiO₂. Er untersuchte deren katalytische Aktivität in bezug auf die Hydrogenolyse von Äthan zu Methan (1), sowie die Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzol (2).



Die Konzentration an Osmium bzw. Ruthenium betrug 1 Gew.%, die des Kupfers variierte von 0 bis 1 Gew.%. Trotz des niedrigen Metallgehalts, der erreichten hohen Dispersion sowie der Tatsache, daß Kupfer und Osmium bzw. Kupfer und Ruthenium in metallischer Form nicht mischbar sind /33/, erniedrigen bereits geringe Anteile an Kupfer die Aktivität für die Äthanhydrogenolyse.

Im Gegensatz dazu wird die spezifische Aktivität der Cyclohexandehydrierung kaum beeinflusst.

Trotz einer Unmischbarkeit der Metalle wird von Sinfelt auf Grund der obigen Resultate die Existenz von bimetallischen Osmium (Ruthenium)-Kupfer Clustern auf der Trägoberfläche angenommen.

7. 2. Experimenteller Teil

7. 2. Herstellung des Katalysators

Die Herstellung des Katalysators erfolgte nach der Imprägnierungsmethode.

Dazu wurde eine wässrige Lösung aus Chlorosmiumsäure und Kupfernitrat mit γ - Al_2O_3 versetzt. Die Lösungsmenge wurde so gewählt, daß eine pastenähnliche Masse entstand und die Konzentration an Osmium 1 Gew.% und bei Kupfer 0.33 Gew.% beträgt (Atomverhältnis Os : Cu = 1 : 1). Das so imprägnierte γ - Al_2O_3 wurde über Nacht im Trockenschrank bei 310 K getrocknet.

Die Vorbehandlung der Probe erfolgte direkt in der Meßapparatur. Bei den IR-Messungen wurde mit strömendem Wasserstoff reduziert, wobei die Strömungsgeschwindigkeit $50 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ und die Aufheizrate 10 Kmin^{-1} betrug.

Die Reduktionsdauer betrug 90 Minuten mit einer anschließenden 30-minütigen Desorption bei der jeweiligen Endtemperatur. Bei der ausschließlich thermisch vorbehandelten Probe sind die gleichen Zeiten verwendet worden.

Bei den TDS-Messungen wurde zur Reduktion ein H_2/He Strom mit einem Wasserstoffpartialdruck von 100 Torr verwendet. Die Aufheizrate betrug bei allen TDS-Messungen 15 Kmin^{-1} .

Im folgenden Text wird für den Katalysator hauptsächlich die Schreibweise OsCuAl benützt.

7. 2. 2. IR-Untersuchungen an OsCuAl

7. 2. 2. 1. Vorbehandlungstemperatur 310 K

Abweichend von den eingangs beschriebenen Vorbehandlungszeiten wurde die Probe 12 Std. bei 300 K evakuiert. Die Spektren zeigen im Carbonylbereich ($2300\text{ cm}^{-1} - 1900\text{ cm}^{-1}$) bei Temperaturen unterhalb von 160 K in CO-Atmosphäre ($P_{\text{CO}} = 10\text{ Torr}$) nur eine einzige Bande um 2158 cm^{-1} . Unterschiede zwischen der Adsorption bei 300 K und anschließendem Abkühlen mit einer Adsorption bei 80 K konnten nicht festgestellt werden. Die geringe Bindungsstärke des CO an die Katalysatoroberfläche kommt auch durch die leichte Desorbierbarkeit bei 80 K zum Ausdruck. Bereits nach einer Pumpzeit von weniger als 2 Minuten wird die Bande vollständig abgebaut.

Der Bereich zwischen 1800 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} ist durch eine Vielzahl von Banden gekennzeichnet.

Neben einer sehr intensiven Bande um 1690 cm^{-1} finden sich noch weitere Maxima bei 1617 cm^{-1} , 1590 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} und 1370 cm^{-1} . Ein Einfluß des CO auf die Position bzw. Intensität der Banden konnte nicht nachgewiesen werden.

7. 2. 2. 2. Vorbehandlungstemperatur 373 K

Im Anschluß an die thermische Behandlung bei 373 K erscheint nach der CO-Zugabe ($P_{\text{CO}} = 1\text{ Torr}$) bei 300 K eine Einzelbande um 2117 cm^{-1} . Durch eine stufenweise Erhöhung des CO-Druckes auf 30 Torr CO ($t = 30\text{ Minuten}$) wird eine geringe Intensitäts-



Abb. 7.1.

CO-Adsorption an OsCuAl.
Vorbehandlung bei 373 K.

a.) Basisspektrum (thermisch
vorbehandelt).

b.) 1 Torr CO bei 300 K.
 $t = 10$ Minuten.

c.) 30 Torr CO bei 300 K.
 $t = 30$ Minuten.

d.) H_2 -Vorbehandlung bei 373 K
1 Torr CO bei 300 K.
 $t = 10$ Minuten.

e.) 30 Torr CO bei 300 K.
 $t = 30$ Minuten.

zunahme beobachtet, ohne daß sich die Lage des Maximums verändert (Abb. 7.1.a-e).

Die Bindung des CO an die Katalysatoroberfläche ist relativ schwach, da bereits nach einer Pumpzeit von 1 Minute wieder das Ausgangsspektrum erhalten wird. Messungen bei 80 K zeigen nur einen geringen Einfluß auf das IR-Spektrum. Das Maximum liegt nun bei 2120 cm^{-1} , wobei die Bande deutlich intensiver ist als nach der CO-Behandlung ($P_{\text{CO}} = 30$ Torr) bei 300 K. Bei Temperaturen unterhalb von 160 K kann parallel dazu wieder eine Bande um 2155 cm^{-1} registriert werden.

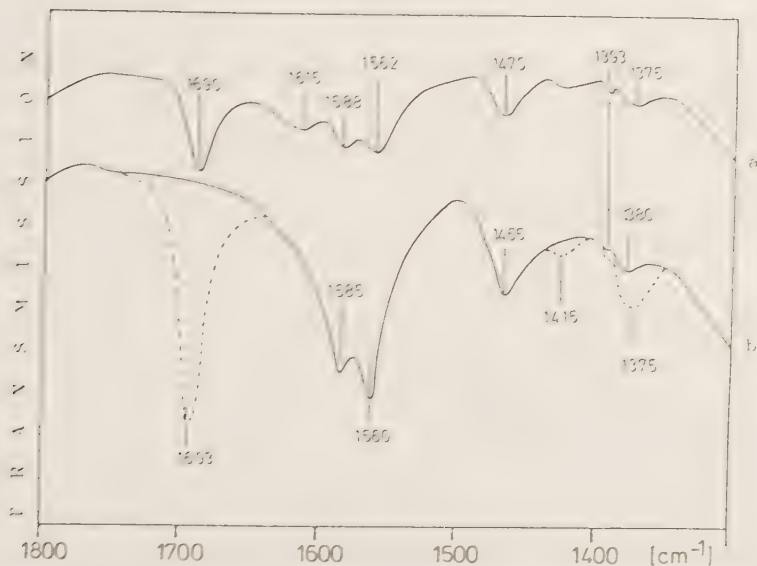


Abb. 7. 2. CO-Adsorption an OsCuAl. Thermisch vorbehandelt bei:
a.) 373 K, b.) 473 K; ---- 10 Torr CO bei 300 K.

Bis auf eine starke Abnahme der Bande um 1690 cm^{-1} weist das Spektrum unterhalb von 1800 cm^{-1} keinen nennenswerten Unterschied gegenüber dem nach der RT-Vorbehandlung auf. Die Bandenmaxima liegen hier bei 1690 cm^{-1} , 1615 cm^{-1} , 1588 cm^{-1} , 1562 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} , 1393 cm^{-1} und 1375 cm^{-1} (Abb. 7.2.a). Eine Veränderung vor bzw. nach der CO-Adsorption kann nicht nachgewiesen werden.

Nahezu identische Verhältnisse ergeben sich nach der Wasserstoffbehandlung eines neuen unbehandelten Preßlings bei 373 K. In Gegenwart von CO ($P_{\text{CO}} = 1\text{ Torr}$) erhält man nur eine Bande, wobei das Maximum gegenüber der thermisch vorbehandelten Probe um einige Wellenzahlen zu niedrigeren Frequenzen verschoben ist (2113 cm^{-1}). Die Erhöhung des CO-Drucks auf 30 Torr verursacht ebenfalls nur eine geringe Steigerung der Intensität (Abb. 1.d-e).

Eine Änderung der Bindungsstärke gegenüber der thermisch behandelten Probe wird nicht beobachtet. Nach einminütigem Evakuieren ist die Bande vollständig abgebaut.

Im Wellenzahlenbereich zwischen 1800 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} werden keine wesentlichen Änderungen registriert.

7. 2. 2. 3. Vorbehandlungstemperatur 473 K

Nach der CO-Adsorption erscheint im Carbonylbereich eine einzelne Bande um 2130 cm^{-1} . Durch Erhöhung des Drucks von 1 auf 30 Torr CO wird eine geringe Intensitätszunahme beobachtet (Abb. 7.3.a-b). Werden die IR-Messungen bei 80 K in 5 Torr CO durchgeführt, so erscheinen im Spektrum drei separate Banden (Abb. 7.3.c).

- 1) Eine hochfrequente Bande um 2190 cm^{-1} , die beim Erwärmen sowie durch Evakuieren bei 80 K unter gleichzeitigem Intensitätsrückgang zu höheren Wellenzahlen verschoben wird. Bei Raumtemperatur kann diese Bande unter den vorgegebenen Bedingungen nicht nachgewiesen werden ($P_{\text{CO}} < 30\text{ Torr}$).
- 2) Eine mittelfrequente Bande um 2160 cm^{-1} . Diese bei allen Tieftemperatur-IR-Messungen an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und den damit geträgerten Proben auftretende Bande läßt sich nur bis ca. 170 K nachweisen.
- 3) Eine niederfrequente Bande bei 2126 cm^{-1} . Mit zunehmender Erwärmung wandert diese nach 2130 cm^{-1} . Durch Evakuieren bei 300 K kann diese rasch abgebaut werden, wobei das Maximum um ca. 5 cm^{-1} zu höheren Frequenzen verschoben wird.

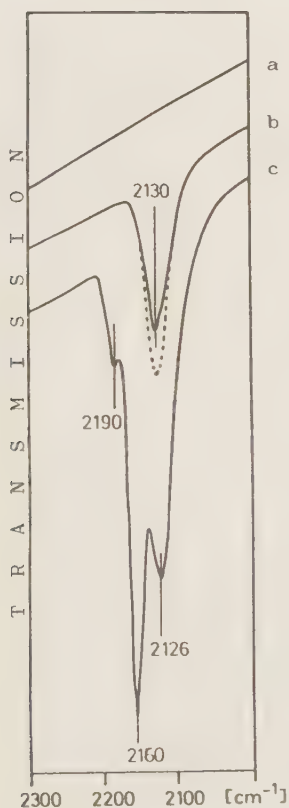


Abb. 7.3. CO-Adsorption an OsCuAl.
Vorbehandlungstemperatur 473 K.
a.) Basisspektrum
b.) 1 Torr CO bei 300 K, 10 Min.
--- 1 Torr CO bei 300 K, 30 Min.
c.) 5 Torr CO bei 80 K.

Gegenüber der thermischen Vorbehandlung bei 373 K fehlt im Bereich zwischen 1800 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} die Bande um 1690 cm^{-1} . Die Positionen und Intensitäten der übrigen Banden erfahren durch die Erhöhung der Vorbehandlungstemperatur nur eine unwesentliche Veränderung (Abb. 7.2.b).

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die Intensitäten der beiden Spektren in Abbildung 7.2. nicht vergleichbar sind, da es sich nicht um identische Preßlinge handelt und die Expansion in Abbildung 7.2.b um den Faktor 2,5 gegenüber der in Abbildung 7.2.a erhöht ist.

In Anwesenheit von CO kann dagegen wieder eine sehr intensive Bande um 1693 cm^{-1} registriert werden. Parallel dazu erfolgt eine Intensivierung der Banden um 1415 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} und um 1380 cm^{-1} , während die restlichen Banden unbeeinflusst bleiben (Abb. 7.2.b).

Werden analoge Messungen an einer bei 473 K reduzierten Probe durchgeführt, so ergeben sich identische Resultate. Die Positionen der einzelnen Maxima variieren dabei um maximal 2 Wellenzahlen.

7. 2. 2. 4. Vorbehandlungstemperatur 573 K

Die Erhöhung der Vorbehandlungstemperatur auf 573 K bewirkt bei der nichtreduzierten Probe keine Änderung in den CO-Adsorptionsspektren. Dies bezieht sich auf den gesamten Wellenzahlenbereich von 2300 cm^{-1} bis 1200 cm^{-1} .

Dies gilt jedoch nicht für den mit Wasserstoff reduzierten Katalysator. Hier erscheint bereits bei 80 K nach der CO-Behandlung ($P_{\text{CO}} = 1\text{ Torr}$) neben den bereits bekannten Maxima um 2190 cm^{-1} , 2160 cm^{-1} und 2130 cm^{-1} ein neues um 2030 cm^{-1} (Abb. 7.4.b). Während mit zunehmender Erwärmung in CO die beiden hochfrequenten Banden abgebaut werden, nimmt die Intensität der niederfrequenten Bande zu, während sich gleichzeitig das Maximum nach 2025 cm^{-1} verschiebt. Zusätzlich erscheint um 300 K eine neue, jedoch sehr breite Bande um 1955 cm^{-1} (Abb. 7.4.c). Durch die Erhöhung des CO-Drucks auf 10 Torr ($t = 10\text{ Minuten}$) wird keine weitere Zunahme der Bandenintensitäten hervorgerufen.

Die Desorption bei 300 K ($t = 10\text{ Minuten}$) führt zu einem starken Rückgang der 2130 cm^{-1} Bande, wobei das Bandenmaximum nach

2135 cm^{-1} verschoben wird. Die Intensität der 2025 cm^{-1} und 1950 cm^{-1} Bande nimmt dabei geringfügig zu.

Erst ab einer Desorptionstemperatur von 373 K werden die beiden letzteren verstärkt abgebaut. Bei 473 K ist nur noch ein sehr kleiner Peak um 2030 cm^{-1} zu erkennen (Abb. 7.4.d). Die 2135 cm^{-1} Bande kann bereits bei 373 K nicht mehr registriert werden. Die erneute CO -Zugabe ($P_{\text{CO}} = 5\text{ Torr}$) bei 300 K führt wieder zu den Banden bei 2130 cm^{-1} , 2025 cm^{-1} und 1950 cm^{-1} .

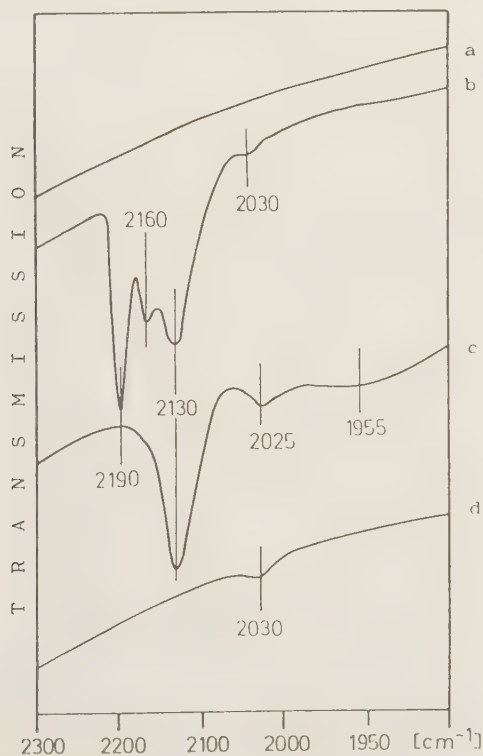


Abb. 7. 4. CO -Adsorption an OsCuAl . H_2 -Behandlung bei 573 K .

a.) Basisspektrum. b.) 1 Torr CO bei 80 K . c.) 10 Torr CO bei 300 K . d.) Evakuiert bei 473 K , $t = 10\text{ Minuten}$.

Im Bereich unterhalb von 1800 cm^{-1} ergeben sich weder nach der thermischen Vorbehandlung noch nach der Reduktion wesentliche Unterschiede zu der bei 473 K behandelten Probe. Das IR-Spektrum weist sehr intensive Banden bei 1592 cm^{-1} , 1570 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} und 1382 cm^{-1} auf.

Nach der CO-Adsorption entsteht, wie bereits früher erwähnt, ein zusätzlicher Peak um 1690 cm^{-1} , der nach dem Evakuieren bei 473 K vollständig abgebaut wird.

7. 2. 2. 5. Vorbehandlungstemperatur 673 K

Durch die Erhöhung der Reduktionstemperatur auf 673 K wird im Carbonylbereich ein komplexeres Spektrum registriert. Während nach der CO-Zugabe bei 80 K ($P_{\text{CO}} = 5\text{ Torr}$) noch die intensiven Banden um 2185 cm^{-1} und 2160 cm^{-1} dominieren, erhält man durch Abbumpen auf 10^{-1} Torr CO einen differenzierteren Kurvenverlauf (Abb. 7. 5.a-b). Die Position der Hauptbande liegt bei 2133 cm^{-1} mit Schultern um 2110 cm^{-1} , 2143 cm^{-1} , 2155 cm^{-1} und 2175 cm^{-1} . Der kleine Peak bei 2204 cm^{-1} ist ein Überrest der 2185 cm^{-1} Bande. Diese Verschiebung der von adsorbiertem CO auf Al_2O_3 stammenden Banden ist in Abschnitt 3.4.1. ausführlich beschrieben worden.

Während der Erwärmung auf 210 K bleibt das Spektrum, bis auf den Abbau der 2204 cm^{-1} Bande, unverändert. Etwas unterhalb von 273 K beginnt sich ein neues Maximum um 2040 cm^{-1} auszubilden (Abb. 7.5.c).

Die Ad- bzw. Desorption von CO bei 300 K führt zu einer reversiblen Zu- bzw. Abnahme der vorhandenen Banden (Abb. 7.5.d-e). Die Veränderung ist für die einzelnen Banden bzw. Schultern unterschiedlich. Am stärksten betroffen ist die Bande um 2135 cm^{-1} , während das Maximum um 2040 cm^{-1} nur eine geringfügige

Änderung aufweist. Die schrittweise Erhöhung der Adsorptions-
temperatur führt auch hier zu unterschiedlichen Intensitäts-
änderungen (Abb. 7.6.a-c). Die Intensität der 2135 cm^{-1} -Ban-

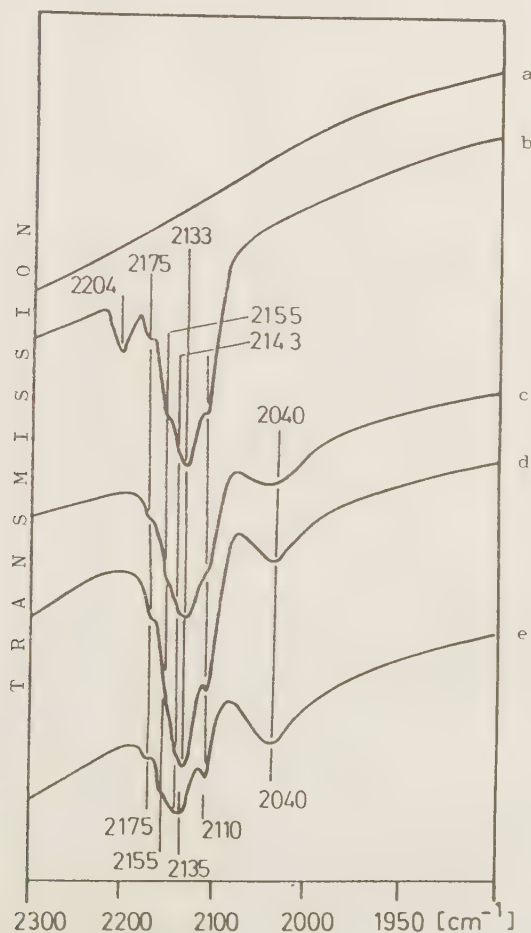


Abb. 7.5. CO-Adsorption an OsCuAl. H_2 -Behandlung bei 673 K.
a.) Basisspektrum. b.) 10^{-1} Torr CO bei 80 K. c.) 10^{-1} Torr
CO bei 273 K. d.) 5 Torr CO bei 300 K. e.) Evakuiert bei 300 K.

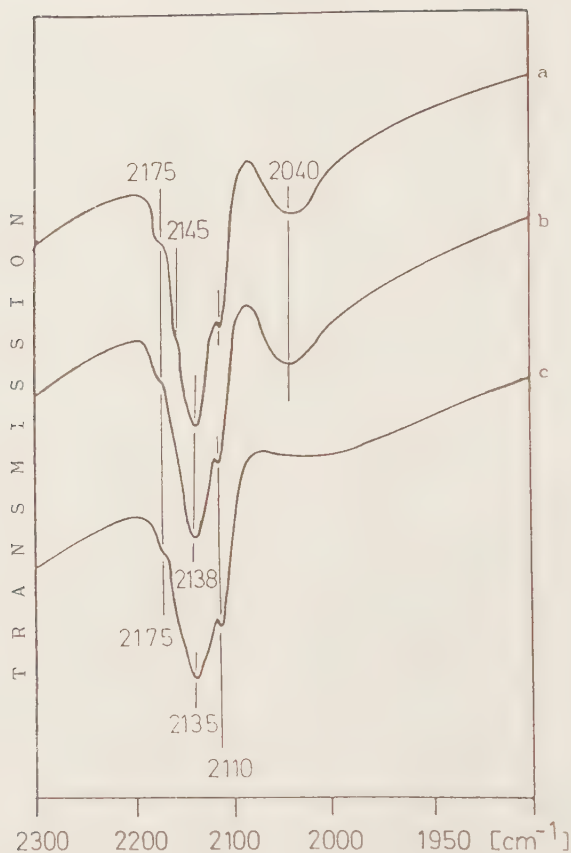


Abb. 7.6. CO-Adsorption an OsCuAl. H₂-Behandlung bei 673 K. 5 Torr CO, 10 Min bei a.) 373 K. b.) 473 K. c.) 573 K.

de wird beim Übergang von 300 K auf 573 K etwas abgebaut. Die Position des Maximums variiert dabei geringfügig, während die Schultern um 2145 cm⁻¹ und 2155 cm⁻¹ nicht in allen Fällen klar erkennbar sind.

Die Bande um 2040 cm⁻¹ wächst bis 373 K und bleibt dann bis 473 K konstant. Begleitet wird die Zunahme von einer Verbreiterung an der niederfrequenten Flanke. Bei höheren Temperaturen (573 K) geht die Intensität stark zurück und es verbleibt

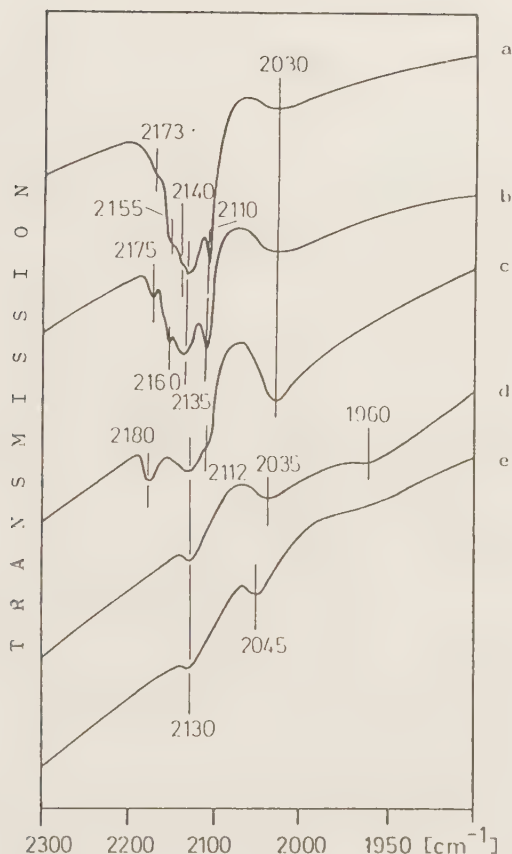


Abb. 7.7. CO-Adsorption an OsCuAl. Reduktionstemperatur 673 K. a.) 10 Torr CO bei 673 K; 10 Min. Evakuiert bei: b.) 300 K, c.) 373 K, d.) 473 K, e.) 573 K.

nur noch ein breiter aber schwacher Peak um 2000 cm^{-1} . Durch die Intensitätsabnahme nach einer 10-minütigen Desorption bei 300 K erscheint die ursprüngliche Schulter um 2155 cm^{-1} als separate Bande um 2160 cm^{-1} (Abb. 7.7.b). Eine weitere Vereinfachung des Spektrums wird mit steigender Desorptionstemperatur erreicht (Abb. 7.7.a-e). Ab 373 K ist das Maximum um 2160 cm^{-1} sowie die Schulter um 2140 cm^{-1} verschwun-

den, so daß die Schulter um 2175 cm^{-1} nun als separater Peak bei 2180 cm^{-1} auftritt. Bei 473 K bzw. 573 K ist nur noch ein schwacher Peak um 2130 cm^{-1} zu erkennen.

Die Intensität der 2030 cm^{-1} Bande bleibt, abgesehen von einer Verbreiterung unterhalb von 2000 cm^{-1} , bis 373 K unverändert. Bei 473 K verschiebt sich das Maximum unter gleichzeitigem Intensitätsrückgang nach 2035 cm^{-1} , bei 573 K nach 2045 cm^{-1} . Parallel dazu wird ab 473 K die Bildung einer neuen, wenn auch schwachen Bande um 1960 cm^{-1} beobachtet.

Im Wellenzahlenbereich unterhalb von 1800 cm^{-1} registriert man nach der Reduktion bei 673 K nur noch zwei intensive Banden um 1560 cm^{-1} und 1480 cm^{-1} .

Nach der CO-Behandlung bei 300 K bildet sich eine schwache Bande um 1690 cm^{-1} aus, die durch Evakuieren unterhalb von 473 K wieder entfernt werden kann. Höhere Adsorptionstemperaturen ($T > 400\text{ K}$) haben hier keinen Einfluß auf den Kurvenverlauf.

Bei den thermisch vorbehandelten Proben wirkt sich die Erhöhung der Vorbehandlungstemperatur von 573 K auf 673 K nicht auf das Ad- bzw. Desorptionsverhalten aus. Die Spektren sind nur unwesentlich verändert und zeigen nicht diese komplexen Bandenstrukturen im Carbonylbereich wie die wasserstoffbehandelten Probe. Auf eine separate Beschreibung der IR-Spektren wird daher verzichtet.

7. 2. 2. 5. 1. Präadsorption von Sauerstoff

Die Sauerstoffvorbehandlung erfolgte bei 300 K ($t = 10$ Minuten) und bei 473 K ($t = 30$ Minuten), jeweils an einer frisch reduzierten Probe in Sauerstoffatmosphäre ($P_{O_2} = 10$ Torr). Vor dem Abpumpen des Sauerstoffs wurde die Probe wieder auf 300 K abgekühlt.

Im ersten Fall erscheint nach der CO-Adsorption ($P_{CO} = 5$ Torr, $t = 10$ Minuten, $T = 300$ K) neben einer schwachen Bande bei 2045 cm^{-1} eine sehr intensive um 2137 cm^{-1} mit Schultern um 2175 cm^{-1} , 2155 cm^{-1} , 2145 cm^{-1} und 2112 cm^{-1} (Abb. 7.8.b). Ähnliches gilt auch für die CO-Adsorption bei 300 K ($P_{CO} = 5$ Torr, $t = 10$ Minuten) mit der bei 473 K oxidierten Probe. Die Schultern um 2155 cm^{-1} und 2145 cm^{-1} der hochfrequenten Bande fehlen dagegen vollständig (Abb. 7.8.c).

Eine auffallende Veränderung erhält man, wenn die Temperatur in CO auf 473 K erhöht wird (Abb. 7.8.d). Die Intensität der Hauptbande ist stark vergrößert. Die Schultern um 2170 cm^{-1} und 2117 cm^{-1} werden, bis auf einen kleinen Rest um 2170 cm^{-1} , vollständig abgebaut.

Die 2045 cm^{-1} Bande ist nun gleichfalls sehr intensiv und besitzt auf der niederfrequenten Flanke eine Schulter bei 2015 cm^{-1} . Der schwache, nach der CO-Behandlung bei höheren Temperaturen registrierte Peak zwischen 2000 cm^{-1} und 1900 cm^{-1} , tritt nun deutlich bei 1975 cm^{-1} hervor.

Während des Evakuierens wird bis 473 K nur die 2130 cm^{-1} Bande abgebaut. Die Intensität der beiden anderen bleibt unverändert (Abb. 7.8.e). Im Wellenzahlenbereich zwischen 1700 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} erscheinen nach der CO-Behandlung bei 473 K zusätzliche Peaks um 1650 cm^{-1} und 1228 cm^{-1} . Gleichzeitig wird eine starke Zunahme des vorher nur als Schulter erkennbaren Maximums um 1450 cm^{-1} beobachtet (Abb. 7.9.a).

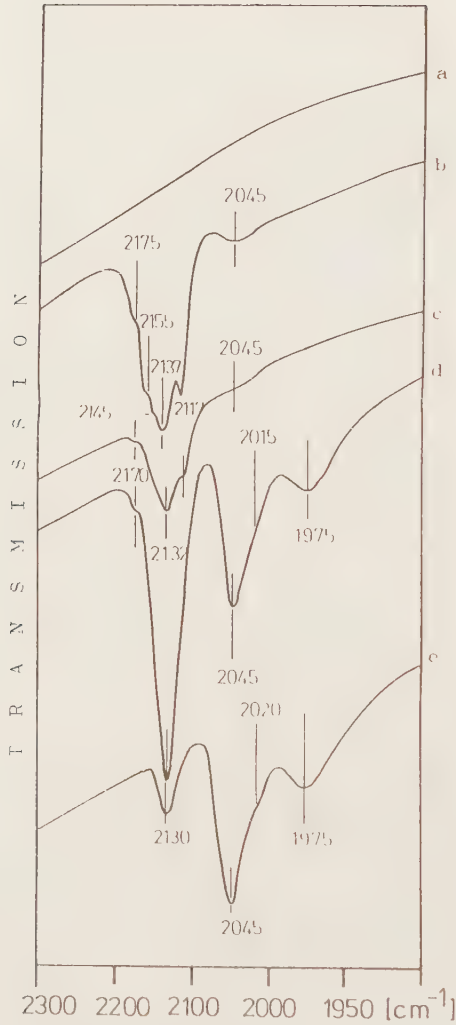


Abb. 7.8. CO-Adsorption an OsCuAl.

Vorbehandlung: Reduktion 673 K, 10 Torr O_2 , 300 K, 10 Min.,
a.) Basisspektrum, b.) 5 Torr CO, 300 K.

Vorbehandlung: Reduktion 673 K, 20 Torr O_2 , 473 K, 30 Min.,
c.) 5 Torr CO, 300 K, d.) 5 Torr CO, 473 K,
e.) 10^{-3} Torr CO, 473 K.

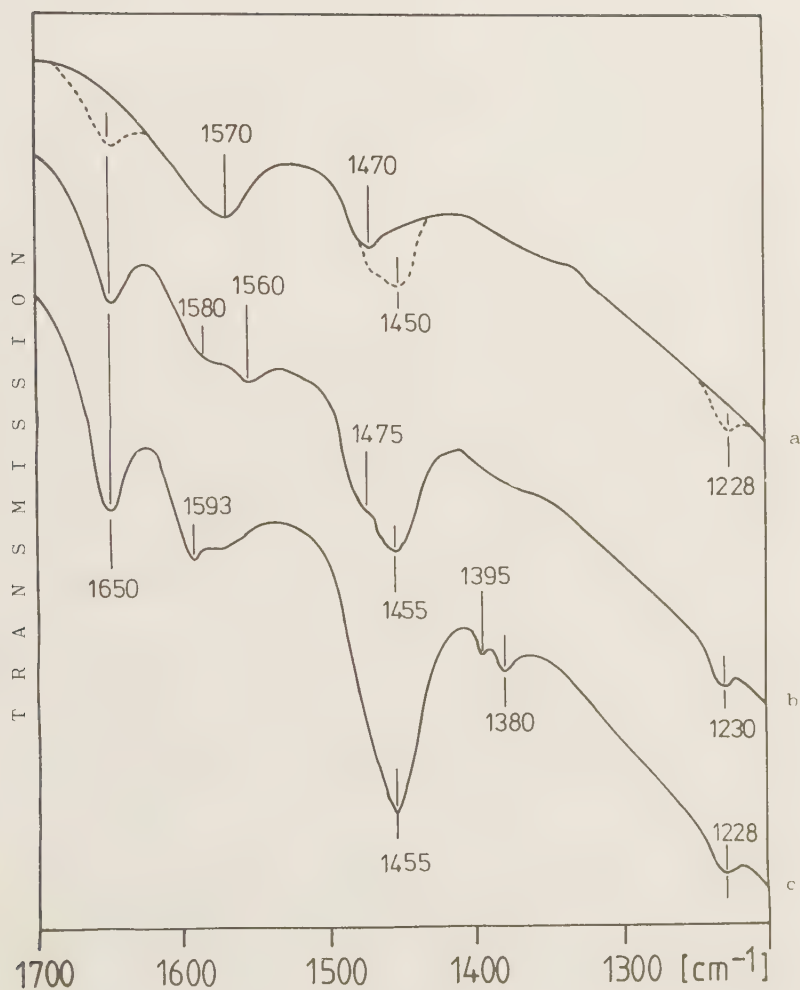


Abb. 7.9. CO-Adsorption an OsCuAl.

Vorbehandlung: Reduktion 673 K, 20 Torr O_2 , 473 K.

a.) Basisspektrum ----- 5 Torr CO 473 K.

Vorbehandlung: Reduktion 673 K, b.) 5 Torr CO und 10 Torr O_2 , 423 K. c.) 5 Torr CO und 10 Torr O_2 , 573 K.

7. 2. 2. 5. 2. Koadsorption von Sauerstoff

Nach der Reduktion wurde die Probe auf 300 K abgekühlt, mit einem Gemisch aus 5 Torr CO und 10 Torr O₂ versetzt und anschließend aufgeheizt. Das bei 300 K aufgezeichnete Spektrum unterscheidet sich nicht wesentlich von den reinen CO-Adsorptionsspektren (Abb. 7.10.b).

Dies trifft für höhere Temperaturen nicht mehr zu. Die Intensität der 2045 cm⁻¹ Bande nimmt bis 423 K gering, bis 573 K jedoch stark zu, während gleichzeitig das Maximum nach 2052 cm⁻¹ wandert. Ab 423 K erkennt man zusätzlich einen schwachen Peak um 1975 cm⁻¹, der bis 573 K ebenfalls deutlich an Intensität gewinnt (Abb. 7.10.c-d). Die Position des Maximums verschiebt sich dabei von 2138 cm⁻¹ (T = 300 K) nach 2133 cm⁻¹ (T = 573 K). Von den ursprünglichen Schultern der 2138 cm⁻¹-Bande ist bei 573 K nur noch eine um 2178 cm⁻¹ vorhanden.

Während der darauffolgenden Desorption wird auch bei höheren Temperaturen nur die hochfrequente Bande abgebaut. Erst oberhalb von 573 K beginnen sich die beiden anderen Banden zurückzubilden. Diese können aber, selbst nach einer Pumpzeit von 10 Minuten bei 673 K, nicht restlos entfernt werden.

Im Carbonatbereich werden bei 473 K in CO außer den Maxima um 1650 cm⁻¹, 1455 cm⁻¹ und 1230 cm⁻¹ (Carbonat) bei 573 K die Bildung von Formiatbanden beobachtet (1593 cm⁻¹, 1395 cm⁻¹ und 1380 cm⁻¹) (Abb. 7.9.b-c).

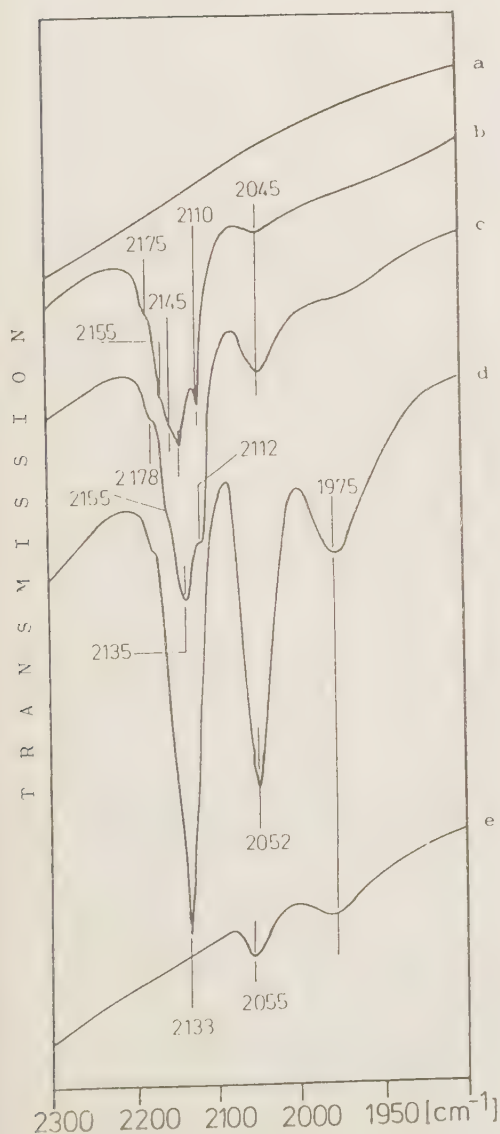


Abb. 7.10.

CO Adsorption an OsCuAl.

H₂-Behandlung bei 673 K.

10 Torr O₂ + 5 Torr CO bei

a.) Basisspektrum.

b.) 300 K, t = 5 Minuten.

c.) 423 K, t = 5 Minuten.

d.) 573 K, t = 5 Minuten.

e.) Evakuiert bei 673 K,

t = 10 Minuten.

7. 2. 2. 6. Vorbehandlungstemperatur 773 K

Eine nach der Reduktion bei 773 K auf 80 K abgekühlte Probe zeigt nach der CO-Zugabe ($P_{CO} = 5$ Torr) neben einem Maximum bei 2110 cm^{-1} zwei sehr intensive Banden bei 2185 cm^{-1} und 2158 cm^{-1} , die von physisorbiertem CO des Trägers stammen. Erst durch Abpumpen auf 10^{-1} Torr und Erwärmen auf 160 K lassen sich Strukturen im Kurvenverlauf erkennen (Abb. 7.11.b). Neben einem Maximum bei 2128 cm^{-1} sind weitere um 2155 cm^{-1} und 2145 cm^{-1} zu erkennen. Infolge der Verschiebung der 2185 cm^{-1} Bande (80 K) mit zunehmender Temperatur zu höheren Wellenzahlen (unter gleichzeitiger Intensitätsabnahme) läßt sich ab ca. 200 K eine zusätzliche Schulter um 2175 cm^{-1} nachweisen (Abb. 7.11.c). Die Struktur des Spektrums bleibt, abgesehen vom Abbau der Bande des physisorbierten CO, bis 300 K unverändert.

Gegenüber den IR-Spektren nach der Wasserstoffvorbehandlung bei 673 K unterscheiden sich diese Spektren in zwei Punkten.

- 1.) Anstelle einer Schulter um 2110 cm^{-1} tritt ein separates Maximum auf. Die Intensität übertrifft die der Hauptbande bei 2136 cm^{-1} (Abb. 7.11.d).
- 2.) Eine Bande um 2045 cm^{-1} kann in keinem Spektrum beobachtet werden. Dies trifft selbst dann noch zu, wenn die Adsorptionstemperatur auf 673 K erhöht wird.

Wie in den vorausgegangenen Untersuchungen werden diese Banden während des Abpumpens leicht abgebaut. Bereits bei 300 K erfolgt ein starker Intensitätsrückgang. In der Abb. 7.11.e ist das Spektrum nach einer 30-minütigen Pumpzeit wiedergegeben. Es weist neben der Bande bei 2106 cm^{-1} nur noch ein sehr

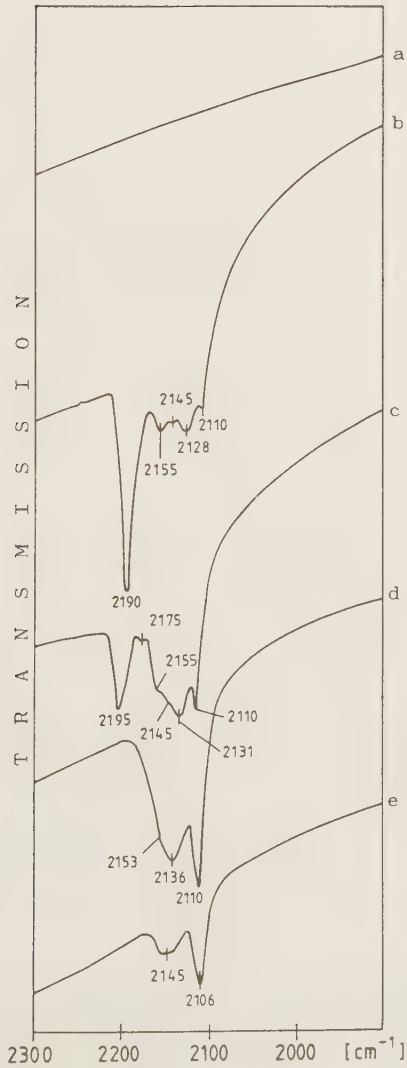


Abb. 7.11. CO-Adsorption an OsCuAl. Reduktionstemperatur 773 K.
a.) Basisspektrum; 10^{-1} Torr CO bei b.) 160 K c.) 200 K
d.) 5 Torr CO bei 300 K. e.) 30 Min. evakuiert bei 300 K.

breites aber schwaches Maximum um 2145 cm^{-1} auf.

7. 2. 2. 6. 1. CO_2 -Adsorption

Die Messungen wurden im Temperaturbereich von 300 K bis 573 K in 20 Torr CO_2 durchgeführt. Die Adsorptionsdauer betrug 10 Minuten. In keinem Fall werden CO-Banden im Bereich zwischen 2300 cm^{-1} und 1900 cm^{-1} registriert.

Unterhalb von 1900 cm^{-1} erscheinen bereits bei 300 K Banden bei 1655 cm^{-1} , 1443 cm^{-1} und 1235 cm^{-1} . Auf der hochfrequenten Flanke der 1443 cm^{-1} Bande ist eine Schulter um 1475 cm^{-1} zu erkennen (Abb. 7.12.b).

Die Erhöhung der Temperatur auf 373 K verursacht eine Vergrößerung aller Banden, während sich das Maximum der 1443 cm^{-1}

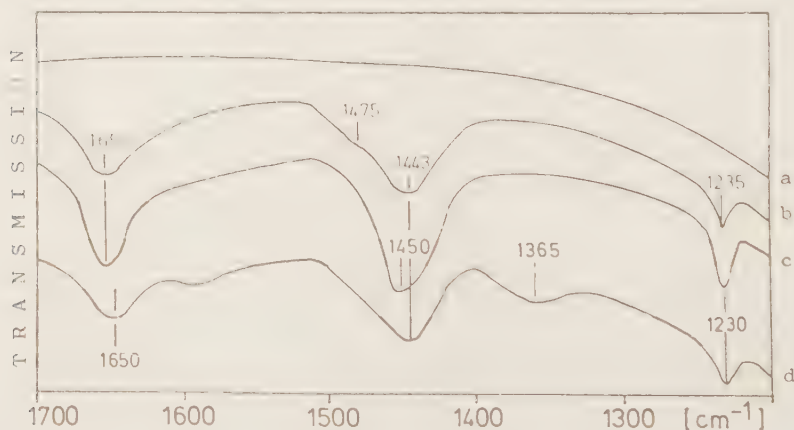


Abb. 7.12. CO_2 -Adsorption an OsCuAl. Reduktionstemperatur 773 K.

a.) Basisspektrum; 20 Torr CO_2 10 Minuten bei
 b.) 300 K. c.) 373 K. d.) 573 K.

Bande nach 1450 cm^{-1} und das der 1235 cm^{-1} Bande nach 1230 cm^{-1} verschiebt (Abb. 7.12.c). Beim Übergang auf 573 K geht dagegen die Intensität auf die Ausgangswerte zurück. Gleichzeitig bilden sich zwei neue schwache Peaks um 1590 cm^{-1} und 1365 cm^{-1} (Abb. 7.12 d).

Während des Evakuierens werden bei Temperaturen unterhalb von 473 K die Banden um 1655 cm^{-1} und 1230 cm^{-1} abgebaut. Zur Entfernung der restlichen Banden sind dagegen Reduktionstemperaturen von 773 K notwendig.

7. 2. 3. TDS-Ergebnisse

7. 2. 3. 1. TPD des unbehandelten Katalysators

Um eine Verfälschung der Meßergebnisse durch die Desorption von molekular adsorbiertem Wasser zu vermeiden, ist die Probe 10 Minuten bei 373 K in strömendem Helium gehalten worden. Während der daran anschließenden temperaturprogrammierten Desorption wurden die Massen 18 (H_2O), 30 (NO), 35 (Cl) und 46 (NO_2) aufgezeichnet. Das Desorptionsspektrum ist in der Abbildung 7.13. wiedergegeben.

a) NO

--

Die Bildung von NO setzt um 430 K ein und steigt dann rasch bis zu einem Maximum bei 550 K an. Danach sinkt sie bis ca. 600 K um ca. 30% und verringert sich bis 645 K nur gering. Anschließend erfolgt erneut ein starker Rückgang bis 680 K . Ab 730 K ist die Bildung von NO beendet.

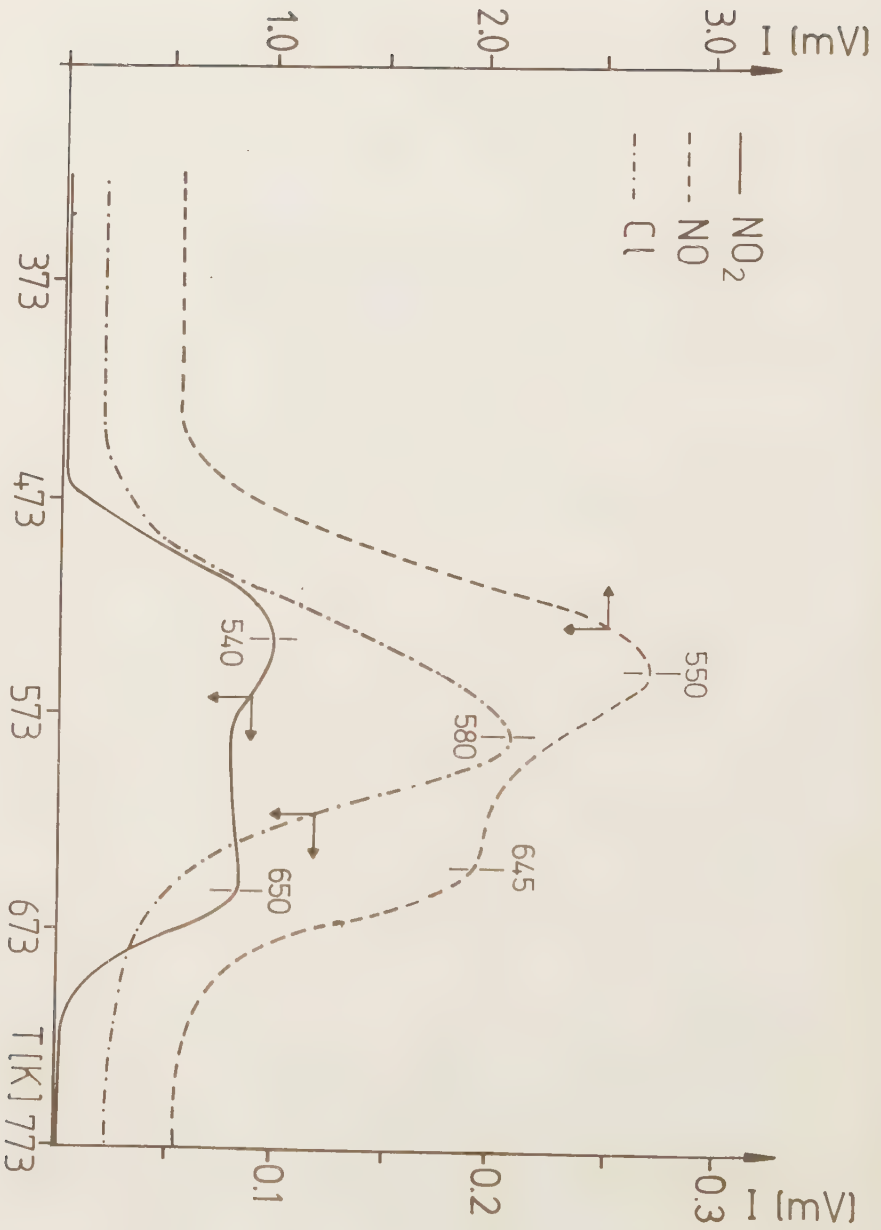


Abb. 7.13. TPD Spektrum einer unbehandelten OsCuAl -Probe.

b) Cl

--

Chlor läßt sich erst ab 440 K nachweisen. Bis 580 K steigt die freigesetzte Menge stark an und fällt dann ebenso bis 730 K auf Null zurück.

c) NO₂

Das Massenspektrum des NO₂ ähnelt dem des NO. Im Kurvenverlauf sind zwei Maxima bis 540 K und 650 K zu erkennen. Wie der Vergleich der Intensitäten mit NO zeigt, beträgt die Menge des NO₂ nur ungefähr 1/20.

d) H₂O

Wasser kann während der gesamten Desorption registriert werden. Ab 660 K wird eine verstärkte Zunahme beobachtet, die bis zum Abbruch der Messung bei 773 K anhält.

Nach der temperaturprogrammierten Desorption (TPD) wurde die Probe auf 300 K abgekühlt und eine temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) durchgeführt. Von den oben angeführten Massen kann nur zwischen 560 K und 730 K in geringem Umfang NO nachgewiesen werden.

7. 2. 3. 2. TPD/TPR nach der isothermen CO-Adsorption

Vor jeder Messung wurde der Katalysator einer temperaturprogrammierten Reduktion bis 723 K unterworfen. Der Wasserstoffpartialdruck des H₂/He-Gemisches betrug 100 Torr. Der Gesamtdruck 720 Torr.

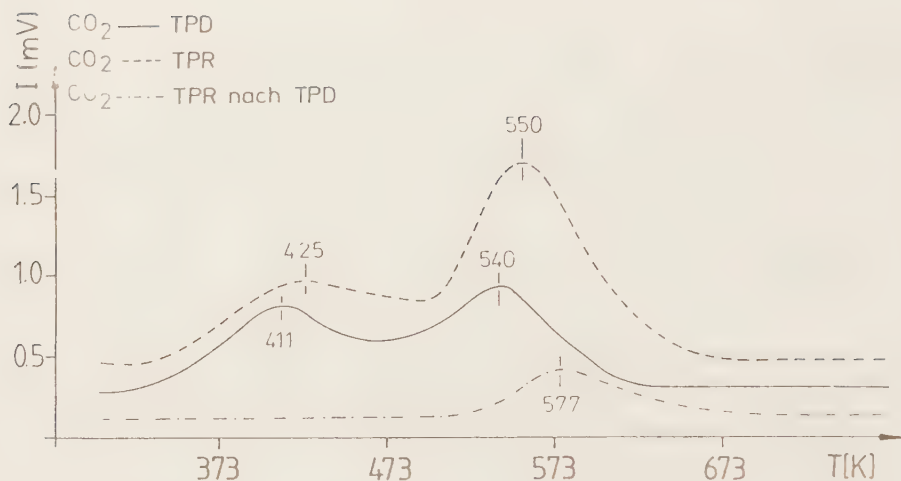


Abb. 7.14. TPD/TPR nach isothermer CO -Adsorption bei 300 K an OsCuAl .

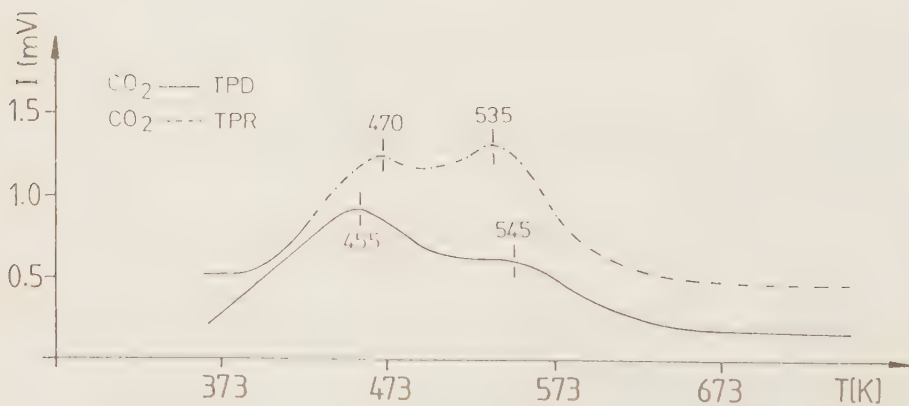


Abb. 7.15. TPD/TPR nach isothermer CO -Adsorption bei 373 K an 5 OsAl .

Die Adsorptionsdauer betrug jeweils 30 Minuten mit einem CO-Partialdruck von 40 Torr CO in 680 Torr He. Die TPD- bzw. TPR-Messungen wurden ca. 10 - 20 K unterhalb der Adsorptionstemperatur gestartet.

Wie bei 1 OsAl bzw. 5 OsAl wurden die Massen 15 ($-\text{CH}_3$), 18 (H_2O) und 44 (CO_2) aufgezeichnet. In keinem Fall konnte während der Desorption bzw. Reduktion CH_4 nachgewiesen werden. Wasser entsteht nur unter reduktiven Bedingungen oberhalb von 673 K. Bei Adsorptionstemperaturen von 373 K und 473 K (Abb. 7.14., 7.15) beobachtet man in den Massenspektren zwei CO_2 Maxima. Dabei liegen die Werte während der Reduktion im allgemeinen um 10 - 15 K höher als bei der Desorption. Während die Intensitäten des ersten CO_2 -Maximums sowohl bei der Desorption als auch bei der Reduktion vergleichbar sind, ist die Intensität des zweiten Maximums bei der Reduktion deutlich größer, als bei der Desorption.

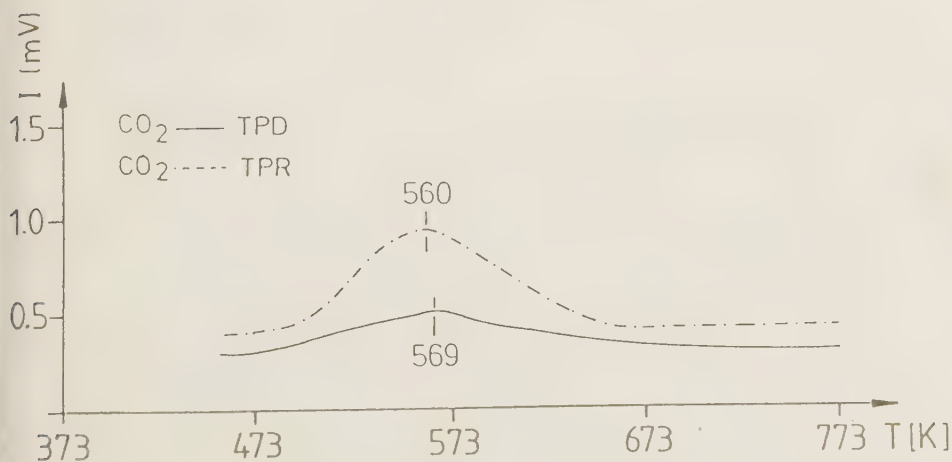


Abb. 7.16. TPD/TPR nach isothermer CO-Adsorption bei 473 K an OsCuAl.

Ein Beleg dafür, daß während der TPD nicht alle Carbonatspezies zersetzt werden, ist aus der Abbildung 7.14 ersichtlich. Wird im Anschluß an eine Desorption ($T_{\text{ads}} = 373 \text{ K}$) eine temperaturprogrammierte Reduktion durchgeführt, so erscheint um 580 K, also im Bereich des zweiten Maximums, ein CO_2 -Peak. Nach der isothermen CO -Adsorption bei 473 K kann nur noch das zweite CO_2 -Maximum registriert werden (Abb. 7.16). Dies ist verständlich, da die Adsorptionstemperatur oberhalb des ersten Maximums liegt.

In der Tabelle 7.1. sind die Einzelergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle 7.1. TDS-Resultate nach der isothermen CO -Adsorption.

Adsorptionstemperatur (K)		300		373		473
TPD						
Maximum CO ₂	(K)	411	540	455	535	565
Intensität	(mV)	.50	.62	.70	.42	.16
TPR						
Maximum CO ₂	(K)	425	550	470	545	560
Intensität	(mV)	.44	1.2	.70	.80	.51
TPR nach TPD						
Maximum CO ₂	(K)		577			
Intensität	(mV)		.45			

7. 2. 3. 3. TPR nach isothermer CO_2 Adsorption

Zu Vergleichszwecken wurde die Probe bei 300 K unter sonst identischen Versuchsbedingungen mit einem strömendem He/CO_2 -Gemisch behandelt.

Das TPR-Spektrum (Abb. 7.17.) zeigt zwei CO_2 -Maxima um 400 K bzw. 570 K. Im Unterschied zur isothermen CO -Adsorption liegt hier die Intensität des ersten deutlich über der des zweiten.

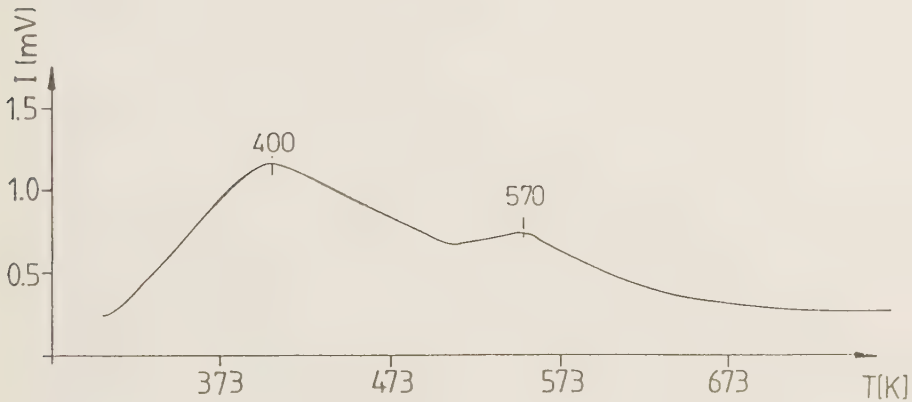


Abb. 7. 17. TPR nach isothermer CO_2 -Adsorption bei 300 K an OsCuAl
 CO_2 -Entwicklung.

7. 3. Diskussion der Ergebnisse

Trotz einiger Untersuchungen über die katalytische Aktivität des Adsorptionsverhalten gegenüber CO und H₂ /26,27,31, 32/ sowie EXAFS /28/ und TEM-Messungen /29/ existieren in der Literatur keine IR-spektroskopischen Daten über das System CO-Os-Cu. Zudem befassen sich die eben erwähnten Arbeiten mit SiO₂ geträgerten Proben und die Messungen wurden ausschließlich auf bereits bei 673 K bzw. 773 K reduzierten Katalysatoren durchgeführt.

Das gleiche gilt auch für das besser beschriebene bimetallische System von Ru-Cu /25-27,29,30-32,201-209/.

7. 3. 1. Adsorptionsmechanismus

Die Kombination von IR- und thermischer Desorptionsspektroskopie liefert interessante Ergebnisse in bezug auf die möglichen Reaktionen der Metallverbindungen mit der Trägeroberfläche.

Eine thermisch bei 373 K vorbehandelte Probe zeigt unterhalb von 2300 cm⁻¹ außer einem Maximum bei 1690 cm⁻¹ und 1415 cm⁻¹ ähnliche Maxima (Abb. 7.2.b) wie die reine Kupferprobe (Abb. 5.2.b). Dies läßt auf einfach, zweifach und über Brücken gebundene Nitrationen schließen. Eine detaillierte Zuordnung der einzelnen Maxima findet sich in Abschnitt 5.3.1. Ein Unterschied besteht in einer deutlich reduzierten Intensität der Banden. Zwischen 1200 cm⁻¹ und 1300 cm⁻¹ lassen sich kaum noch Banden erkennen.

Ab einer Vorbehandlungstemperatur von 673 K können keine Nitratbanden mehr registriert werden, was auch im Einklang zu den TPD-Messungen steht (Abb. 7.13.)

Bei der temperaturprogrammierten Desorption einer unbehandelten Probe wird im Bereich zwischen 473 K und 673 K die Hauptmenge an NO, NO₂ und HCl freigestzt (Abb. 7.13). Eine im Anschluß daran durchgeführte Reduktion liefert nur noch geringe Mengen an NO oberhalb von 560 K.

Vergleicht man die thermischen Desorptionsspektren mit denen der monometallischen Proben (Abb. 5.9; 6.25), so wird nur eine bedingte Übereinstimmung mit den jeweiligen Massenspektren registriert. So beginnt zwar die HCl-Entwicklung an 1 OsAl und OsCuAl um 423 K, aber während sie bei der reinen Osmiumprobe bis zum Ende der Messung unvermindert ansteigt, zeigt sie bei der bimetalischen Probe ein Maximum bei 580 K und ist oberhalb von 673 K beendet.

Unterschiede bestehen ebenso zu 1 CuAl bezüglich der NO Entwicklung. Zwar existieren in beiden Fällen zwei Maxima, doch ist das Verhältnis der freigestzten Menge zwischen diesen umgekehrt. Bei 1 CuAl ist dem Hauptmaximum um 753 K ein schwächeres zwischen 500 K und 570 K vorgelagert. Bei OsCuAl liegt das Hauptmaximum dagegen um 550 K und ein zweites um 645 K. Während bei 773 K die Entwicklung von NO an 1 CuAl ihren Höhepunkt besitzt, wird bei der bimetalischen Probe kein NO registriert.

Bereits diese einfache Gegenüberstellung belegt, daß auf der Al₂O₃-Oberfläche eine Wechselwirkung zwischen den einzelnen Komponenten besteht und eine gegenseitige Beeinflussung stattfindet.

Noch gravierender werden diese Unterschiede, wenn man die IR-Spektren der thermisch vorbehandelten Proben betrachtet. Ein bei 673 K evakuierter OsCuAl-Preßling zeigt nach der CO-Adsorption ausschließlich Banden von Cu¹⁺(CO). Sowohl mit OsAl als auch mit 1 CuAl werden bei diesen Temperaturen reduzierte

Spezies wie Cu^0 bzw. Os^{2+} beobachtet (s. Abschnitt 5.2.2.3. bzw. 6.2.2.3).

Andererseits wird während der H_2 -Behandlung einer thermisch vorbehandelten OsCuAl -Probe, die zur Bildung von Os^{2+} führt, kein HCl in den TPR-Spektren nachgewiesen.

Das bedeutet, daß sich in der Koordinationssphäre des Osmiums keine Cl^- Liganden mehr befinden, die mit Hilfe von Wasserstoff bei 773 K entfernt werden können. Vermutlich werden die Osmiumkationen über Sauerstoffbrücken an Aluminium gebunden, während die Chloranionen an der Trägeroberfläche sitzen.

Nähere Angaben über die Art der Wechselwirkung sind aufgrund der vorliegenden Resultate nicht möglich.

7. 3. 2. Diskussion der IR-Ergebnisse

7. 3. 2. 1. Einfluß der Vorbehandlungstemperatur

Um Aussagen über die Bildung des geträgerten Os/Cu -Katalysators zu gewinnen, wurde bei den IR-Messungen die Vorbehandlungstemperatur der Proben stufenweise auf 673 K (thermisch) bzw. 773 K (reduzierend) erhöht.

Auf Grund der Präparationsbedingungen (siehe Abschnitt 7.2.1.) liegt die niedrigste Temperatur bei 310 K. Ab 373 K erfolgte die Temperatursteigerung in 100 K Schritten.

7. 3. 2. 1. 1. Vakuumbehandeltes OsCuAl

Das Auftreten von Carbonylbanden in den IR-Spektren kann erst ab 373 K beobachtet werden. Während bei dieser Temperatur eine schwache Bande um 2117 cm^{-1} (Abb. 7.1.b) registriert wird, liegen die Bandenmaxima bei höheren Vorbehandlungstemperaturen (bis 673 K) bei 2130 cm^{-1} (Abb. 7.3.b).

Im Ad- bzw. Desorptionsverhalten gleichen die bimetallischen Proben denen der reinen Kupferprobe (siehe Abschnitt 5.2.2.). Aus diesem Grund wird die Bande der Streckschwingung eines linear an Cu^{1+} gebundenen CO zugeordnet (Abschnitt 5.3.2.1.), obwohl die Maxima um einige Wellenzahlen gegenüber 1 CuAl zu höheren Frequenzen verschoben sind.

Der gemessene Wert bei 2117 cm^{-1} kommt sicherlich durch eine starke Wechselwirkung der auf der Oberfläche vorhandenen Anionen (Cl^- , NO_3^- , OH^-) mit dem Cu^{1+} zustande. Bis 673 K, der höchsten untersuchten Vorbehandlungstemperatur, kann nach der CO-Adsorption bei 300 K kein zusätzliches Maximum beobachtet werden. Darin unterscheidet sich die bimetallische Probe wesentlich von der monometallischen Probe des 1 CuAl bzw. OsAl (siehe Abschnitt 7.3.1.). Außerdem wird mit 1 CuAl nach einer thermischen Vorbehandlung bei 673 K neben Cu^{1+} auch die Bildung von metallischen Kupfer beobachtet, was im Auftreten einer Bande um 2105 cm^{-1} zum Ausdruck kommt.

Auf 1 OsAl können bei dieser Temperatur 3 Banden um 2128 cm^{-1} , 2050 cm^{-1} und 1975 cm^{-1} registriert werden (Abb. 6.7), die von den Di- bzw. Tricarbonylen des zweiwertigen Osmiums stammen (siehe Abschnitt 6.2.2.3.).

In den monometallischen Trägerkatalysatoren findet im Verlauf der thermischen Behandlung bei höheren Temperaturen eine Reduktion der auf der Oberfläche vorhandenen Metallionen statt. Das Fehlen dieser Banden auf OsCuAl bedeutet, daß sowohl die

Kupfer- als auch die Osmiumionen nicht als separate Einheiten auf der Al_2O_3 -Oberfläche vorliegen, sondern daß eine Wechselwirkung zwischen beiden existiert, die sich hemmend auf die Reduzierbarkeit auswirkt.

7. 3. 2. 1. 2. Wasserstoffreduziertes OsCuAl

Bis zu einer Reduktionstemperatur von 473 K verhält sich die wasserstoffreduzierte Probe ähnlich wie die thermisch vorbehandelten Proben.

Erste Unterschiede ergeben sich, wenn die Temperatur auf 573 K erhöht wird. Zusätzlich zu der Bande bei 2130 cm^{-1} erscheint nach der CO-Adsorption bei 300 K ein Dublett um 2025 cm^{-1} und um 1955 cm^{-1} . Dieses Bandenpaar tritt auch bei 1 OsAl auf, jedoch bereits nach einer Reduktionstemperatur von 473 K (Abb. 6.2.a). Im Gegensatz zur 2130 cm^{-1} Bande kann dieses durch Evakuieren bei 300 K nicht entfernt werden. Das analoge Verhalten wird auch an 1 OsAl beobachtet.

Wie in Kapitel 6.3.2.1. dargelegt wird, handelt es sich dabei vermutlich um ein Dicarbonyl des $\text{Os}^{(2-x)+}$.

Einen ersten Nachweis auf metallisches Kupfer erhält man bei Reduktionstemperaturen von 673 K (Abb. 7.5.a-e). Wie auch an 1 CuAl (Abb. 5.6.b) erscheint auf der niederfrequenten Flanke der 2135 cm^{-1} Bande ein separates Maximum um 2110 cm^{-1} .

Die breite asymmetrische Bande um 2040 cm^{-1} deutet auf das Vorhandensein von Osmiumcarbonylkomplexen hin.

Nach den Ergebnissen an den reinen Osmiumproben (Abschnitt 6.3.2.2.) handelt es sich hauptsächlich um $\text{Os}^0(\text{CO})$ mit geringen Anteilen an $\text{Os}^{2+}(\text{CO})_2$ ($\nu_{\text{CO}} = 2045\text{ cm}^{-1}$ und 1970 cm^{-1}).

Nicht auszuschließen ist auch das Tricarbonyl des zweiwertigen Osmiums ($\nu_{CO} = 2120 - 2130 \text{ cm}^{-1}$ und 2030 cm^{-1}), wobei die hoherfrequente Bande infolge des sehr intensiven Maximums bei 2135 cm^{-1} ($\text{Cu}^1+(\text{CO})$) nicht nachweisbar ist.

Bemerkenswerterweise kann keine dieser Osmiumcarbonylbanden nach der Wasserstoffvorbehandlung bei 773 K registriert werden (Abb. 7.11.a).

Neben diesen, mit Hilfe der Messungen an den monometallischen Proben erklärbaren Maxima werden bei Reduktionstemperaturen ab 673 K drei zusätzliche Banden registriert. Diese erscheinen als Schultern an der hochfrequenten Flanke der 2135 cm^{-1} Bande um 2145 cm^{-1} , 2155 cm^{-1} und 2175 cm^{-1} (Abb. 7.5. und 7.11.). Zu deren Verständnis erscheint es notwendig, die bisherigen Literaturergebnisse zu analysieren.

Die von Sinfelt eingesetzten SiO_2 geträgerten Katalysatoren wurden vor Beginn der Messungen in Wasserstoff drei Stunden mit H_2 bei 773 K reduziert /25-30/. Zur Charakterisierung der Proben verwendete er Chemisorptions- /25-27/, XPS- /25/, EXAFS- /28,31/ und TEM-Messungen /29/.

Keine der reduzierten Osmiumproben (mit und ohne Kupfer) zeigte Röntgenbeugungslinien einer metallischen Phase, was auf eine hohe Metalldispersion, d. h. auf Teilchengrößen kleiner als 5 nm, hindeutet. Demgegenüber werden für die Cu/SiO_2 -Probe mit XRD Teilchengrößen um 20 nm gemessen /25/.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen /29/ zeigen eine durchschnittliche Teilchengröße von 1.2 nm für Os/SiO_2 (1 Gew.% Os) bzw. 1.0 nm für OsCu/SiO_2 . Das Atomverhältnis in der bimetallicchen Probe beträgt 1 : 1, der Metallgehalt 1 Gew.% Os bzw. 0.33 Gew.% Cu.

Abschlußreiche Aussagen über die Struktur der bimetallicchen Katalysatoren liefern auch die EXAFS-Untersuchungen von Sin-

felt et al. /28,31/. Sie zeigen, daß die Osmiumatome auf der Trägoberfläche zum größten Teil ebenfalls Osmiumatome in ihrer Koordinationssphäre besitzen, während die Kupferatome annähernd die gleiche Anzahl an Kupfer- bzw. Osmiumatomen in ihrer nächsten Nachbarschaft aufweisen. Auf eine derartige Struktur der Metallteilchen läßt sich der von Sachtler vorge schlagene Ausdruck "Cherry-Modell" anwenden /13/. Ursprünglich bezieht sich dieses Modell auf Metalllegierungen, bei denen sich ein Metall bevorzugt im Zentrum und das andere an der Oberfläche eines Metallteilchens befindet. Diese Strukturen können dann beobachtet werden, wenn sich im Falle von Legierungen das Element mit der niedrigeren Grenzflächenenergie auf der Oberfläche des anderen anreichert. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß sich das System im Gleichgewicht mit einem nichtadsorbierendem Gas oder mit Vakuum befindet.

Eine Bestätigung dieses "Cherry-Modells" geben auch die ausführlichen Arbeiten von Christmann et al. /202-204/ über das System Ru/Cu. Auf einen Ru (0001) Einkristall wurde bei verschiedenen Temperaturen Kupfer (540 K; 1080 K) aufgedampft. Abhängig von der Temperatur wird entweder ein schichtenweises Wachstum des Kupfers beobachtet (1080 K) oder es bilden sich isolierte, 3-dimensionale Kupferkristallite (540 K). Die Adsorptionsenergie von Kupfer auf Ru(0001) übersteigt die Sublimationsenergie von metallischem Kupfer um einige kcal/mol-1 /210/. Als Folge davon tendiert das Kupfer eher dazu, sich auf der Oberfläche des Rutheniums auszubreiten, als dreidimensionale Kristallite auszubilden /202/.

Wie bereits weiter oben erwähnt wurde, trifft diese Erscheinung allgemein für Metalllegierungen zu. Bei Abwesenheit anderer dominierender Wechselwirkungen, wie z.B. zwischen Me-

tall und Träger, bzw. Metall und Adsorbat, reichert sich das Metall mit der geringeren Sublimationsenergie auf der Oberfläche des anderen an /15,211-215/.

Die von Christmann et al. /203/ am System Ru/Cu durchgeführten Desorptionsmessungen nach vorangegangener CO-Adsorption belegen außerdem das Vorhandensein von gemischtmetallischen Ru-Cu-Plätzen im Temperaturbereich zwischen 300 K und 330 K. Gleichzeitig berichten sie von einem Desorptionsspeak der von isolierten Kupferatomen stammt, in deren Nachbarschaft sich Ruthenium befinden muß. Parallel dazu durchgeführte $\Delta\varphi$ -Messungen zeigen außerdem eine geringe Elektronendichteverschiebung vom Ruthenium zum Kupfer an.

Zu einem gegenteiligen Ergebnis bezüglich der Elektronenverschiebung gelangen Sinfelt et al. /28/ durch Analyse ihrer EXAFS-Messungen. Sie finden, daß im System OsCu/SiO₂ das Osmium etwas weniger positiviert ist als in der Os/SiO₂ Vergleichsprobe.

Den ersten IR-spektroskopischen Nachweis auf eine Wechselwirkung zwischen Kupfer und Osmium auf der Al₂O₃-Oberfläche erhält man nach der Wasserstoffvorbehandlung bei 673 K in Form der bereits erwähnten Schultern um 2145 cm⁻¹, 2155 cm⁻¹ und 2175 cm⁻¹. Von den Untersuchungen an den reinen Osmiumkatalysatoren ist bekannt, daß unter diesen Reduktionsbedingungen in verstärktem Maße nullwertiges Osmium gebildet wird (siehe Abschnitt 6.3.2.1.). Dieses kann nun mit den auf der Trägeroberfläche vorhandenen Kupferspezies in Wechselwirkung treten.

Über die Natur der adsorbierenden Zentren sind nur spekulative Annahmen möglich.

Die Positionen der beiden Schultern um 2140 cm⁻¹ und 2155 cm⁻¹ liegen um 5 bzw. 20 Wellenzahlen höher als die von Cu¹⁺(CO). Geht man davon aus, daß es sich bei den wechselwirkenden Teilchen um Cu⁰ und Os⁰ handelt, so bedeutet das einen beacht-

lichen Elektronentransfer vom Cu^0 zum nullwertigen Osmium, der theoretisch über die Stufe von einwertigem Kupfer hinausführt. Eine derartig starke Elektronendichteververschiebung ist durchaus vorstellbar, wenn man von isolierten Cu^0 -Atomen auf einer Osmiumoberfläche ausgeht. In diesem Fall ist eine vollständige Delokalisierung der 4s Elektronen des Cu^0 denkbar, wobei formal ein Cu^{1+} mit einer stark reduzierten Fähigkeit zur Rückbindung entsteht.

Einen zusätzlichen, nicht zu unterschätzenden Beitrag für die starke Verschiebung zu höheren Frequenzen könnte auch von einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung benachbarter CO-Moleküle stammen. Wie groß ein derartiger Beitrag wäre, läßt sich aus den registrierten IR-Spektren nicht ableiten.

Infolge der Zunahme an negativer Ladung des nullwertigen Osmiums in den gemischtmetallischen Os-Cu-Plätzen sollte die Schwingungsfrequenz des an Os^0 gebundenen CO gegenüber monometallischem $\text{Os}^0(\text{CO})$ zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sein. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben wird keine meßbare Verschiebung beobachtet. Als Erklärung dafür lassen sich 3 Gründe anführen.

- 1.) Befinden sich die Kupferatome auf metallischem Osmium, so kann die elektrische Ladung innerhalb des Osmiumgitters auf eine große Anzahl von Osmiumatomen verteilt werden. Eine derartige "Verdünnung" der elektrischen Ladung verringert die zu erwartende Frequenzverschiebung erheblich. Diese würde dann in der relativen Breite der 2040 cm^{-1} -Bande ($\text{Os}^0(\text{CO})$) untergehen.
- 2.) Wie mehrfach in der Literatur berichtet wird (siehe Abschnitt 7.3.3.), sind an der Chemisorption von CO mehrere benachbarte Ruthenium- bzw. Osmiumatome beteiligt. Bei einem hohen Kupferanteil ($\text{Os} : \text{Cu} = 1 : 1$), wie es die

untersuchten Proben aufweisen, ist durchaus vorstellbar, daß an den mit Kupfer bedeckten Osmiumkristalliten keine CO-Adsorption an Os^0 auftritt. Die Bande bei 2040 cm^{-1} würde dann ausschließlich von kupferfreiem Os^0 stammen.

- 3.) Falls auf der Oberfläche separate Os-Cu-Einheiten vorliegen, besteht zudem die Möglichkeit, daß die CO-Adsorption nur am Kupfer erfolgt.

Eine Wechselwirkung zwischen Cu^{1+} und Os^{2+} , die auf der Oberfläche ebenfalls vorhanden sind, erscheint weniger wahrscheinlich, da beide bereits bei Reduktionstemperaturen unterhalb von 673 K existieren, ohne daß zusätzliche Banden bzw. Schultern registriert werden können.

Die Adsorptions- bzw. Desorptionsmessungen zeigen (Abschnitt 7.3.2.3.), daß die Schultern bei 2145 cm^{-1} und 2155 cm^{-1} immer gemeinsam auftreten. Ob sie einem oder verschiedenen Adsorptionszentren zugehörig sind, läßt sich nicht bestimmen. Anders verhält es sich mit der Schulter um 2175 cm^{-1} . Wie die Desorptionsmessungen belegen, ist der dazugehörige Adsorptionsplatz thermisch stabiler. Die Adsorption von CO in Gegenwart von Sauerstoff bzw. an oxidierten Proben zeigt außerdem, daß es sich primär nicht um einen bimetalischen Cluster handelt. In Abschnitt 7.3.2.3. wird darauf näher eingegangen. Von höherfrequenten Schultern in den IR-Spektren des Systems CO-RuAu/MgO berichten auch Schwank et al. /22/. Leider geben sie keine Bandenpositionen an und sprechen in diesem Zusammenhang nur von gemischten Plätzen, ohne eine genauere Zuordnung zu treffen.

Über das Auftreten von mehr als einem gemischt metallischen Platz wird in der Literatur mehrfach berichtet /203-206, 216-218/. Neben den bereits erwähnten TDS-Messungen von Christ-

mann et al. /203,204/ können mit SIMS am System Ru/Cu die Ionen von Cu^+ , Ru^{1+} , RuCu^{1+} , Ru_2^{1+} , Cu_2^{1+} , RuCu_2^{1+} und $\text{Ru}_2\text{Cu}^{1+}$ im Spektrum nachgewiesen werden /216,217/.

Die Auswertung elektronenmikroskopischer Aufnahmen der bimetalischen Systeme RuCu/SiO₂ und RuAu/SiO₂ /205,218/ zeigt, daß neben monometallischen Teilchen auch gemischtmetallische vorliegen. Dabei kann zwischen solchen mit einem hohen und einem niedrigen Rutheniumgehalt unterschieden werden. Zum gleichen Ergebnis gelangen auch Damiani et al. nach der Analyse ihrer TPR-Messungen an SiO₂ geträgertem RuCu-Katalysatoren /206/.

Ab einer Reduktionstemperatur von 773 K (Abb. 7.11.) können nach der CO-Behandlung keine reinen Osmiumcarbonylbanden mehr registriert werden.

Das Fehlen von Carbonylbanden des nullwertigen Osmiums läßt sich mit dem "Cherry"-Modell von Sachtler erklären. Infolge der zunehmenden Beweglichkeit der Kupferatome mit steigender Temperatur, verteilt sich dieses in verstärktem Umfang auf der Oberfläche des Osmiums und blockiert dadurch die Adsorptionszentren des Osmiums. Wie weiter oben bereits erwähnt, bestehen diese aus mehreren Osmiumatomen. Zur Unterdrückung der CO-Adsorption ist daher keine vollständige Bedeckung der Osmiumoberfläche mit Kupfer erforderlich.

Ein Einfluß auf die anderen Carbonylbanden durch die Erhöhung der Reduktionstemperatur auf 773 K ist nicht feststellbar.

7. 3. 2. 2. Verhalten bei tiefen Temperaturen

Bei der Auswertung der IR-Spektren muß zwischen den CO-Banden des Kupfers und den bimetallischen Zentren einerseits und den Osmiumcarbonylbanden andererseits unterschieden werden. Die ersteren sind bereits bei 80 K vorhanden und weisen mit zunehmender Temperatur, außer einer Intensitätszunahme keine weitere Veränderung auf. Bei den letzteren hängt das Verhalten in starkem Maße von der Reduktionstemperatur ab.

Nach der Wasserstoffvorbehandlung bei 573 K, wird in Gegenwart von CO bei 80 K ein schwacher Peak um 2030 cm^{-1} registriert, der einem Monocarbonyl von nullwertigen Osmium zuzuordnen ist (siehe Abschnitt 6.3.2.1.). Im Verlauf der Erwärmung von 80 K auf 273 K kommt es zur Ausbildung zweier schwacher Banden um 2025 cm^{-1} und 1955 cm^{-1} (Abb. 7.4.b,c), die zweifelsohne von $\text{Os}^{2+}(\text{CO})_2$ verursacht werden.

Beträgt die Reduktionstemperatur 673 K, so kann in CO-Atmosphäre bei 80 K keine Osmiumcarbonylbande registriert werden. Die Temperaturerhöhung auf 273 K bewirkt hier die Bildung einer intensiven, breiten Bande um 2040 cm^{-1} (Abb. 7.5.b,c). Nach der Erhöhung der Reduktionstemperatur auf 773 K kann in CO weder bei 80 K noch bei 273 K eine Osmiumcarbonylbande beobachtet werden.

In keinem Fall erfolgt durch ein erneutes Abkühlen eine Umkehrung dieser Vorgänge.

Unter Berücksichtigung der an den monometallischen Osmiumproben erzielten Ergebnisse (Abschnitt 6.3.2.2.) lassen sich diese Resultate wie folgt interpretieren.

Beim Übergang von 80 K auf Raumtemperatur findet vermutlich unter dem Einfluß von CO eine oxidative Umwandlung des Os^0 in Os^{2+} statt. Bei relativ niedrigen Reduktionstemperaturen

(573 K) existieren auf der Trägoberfläche nur sehr wenige und vermutlich kleine Osmiumeinheiten. Diese werden zum größten Teil zu zweiwertigem Osmium oxidiert. Nach der Reduktion bei 673 K ist der Anteil an metallischem Osmium deutlich erhöht. Die Oxidation erfolgt nur noch in geringem Umfang an kleineren Osmiumteilchen, die möglicherweise erst durch eine Desintegration größerer Metallteilchen entstehen. Die Bildung geringer Mengen an $\text{Os}^{2+}(\text{CO})_2$ wird aus der beobachteten Verbreiterung der 2040 cm^{-1} -Bande im niederfrequenten Wellenzahlenbereich abgeleitet.

Mit zunehmender Reduktionstemperatur nimmt die Bedeckung der Metalloberfläche mit Kupfer zu, so daß bei 773 K keine Adsorptionszentren für CO mehr zur Verfügung stehen.

7. 3. 2. 3. Verhalten gegenüber CO

Aus den Ausführungen der vorangegangenen Abschnitte geht hervor, daß nach der Reduktion bei 673 K auf der Trägoberfläche bei Raumtemperatur, neben Cu^{1+} , Cu^0 , Os^0 und in geringem Maße Os^{2+} , auch bimetallische Cluster vorhanden sind.

Das Ad- bzw. Desorptionsverhalten der entsprechenden monometallischen Carbonyle unterscheidet sich nur unwesentlich von den monometallischen Katalysatoren. Ähnlich wie bei der reinen Kupferprobe (1 CuAl; Abschnitt 5.2.2.3.) ändert sich mit steigender Adsorptionstemperatur weder die Intensität noch die Position der Kupfercarbonylbanden merklich. Im Gegensatz zu 1 CuAl werden am bimetallischen System diese Carbonyle im Vakuum bei 473 K vollständig zersetzt (Abb. 5.6. bzw. 7.7.d.).

Bei der 2040 cm^{-1} Bande, die hauptsächlich vom Monocarbonyl des nullwertigen Osmiums verursacht wird, registriert man in

CO beim Übergang von 373 K auf 473 K neben einer geringen Intensitätszunahme eine Verbreiterung zu tieferen Wellenzahlen hin (Abb. 7.7.c). Diese Beobachtung wird auch an OsAl gemacht und läßt sich über eine verstärkte Bildung von $\text{Os}^{2+}(\text{CO})_2$ erklären. Die deutliche Intensitätsabnahme beim Übergang auf 573 K ist ebenfalls von OsAl bekannt und wird dort auf eine Reaktion des Osmiums mit dem Träger, bzw. über eine Metallteilchenaggregation zurückgeführt (Abschnitt 6.3.2.4.).

Über die gemischtmetallischen Zentren, deren Carbonylbanden um 2155 cm^{-1} und 2140 cm^{-1} erscheinen, lassen sich nur wenige Aussagen treffen. Mit zunehmender CO-Adsorptionstemperatur können sie immer undeutlicher wahrgenommen werden (Abb. 7.6.). Eine Bestimmung etwa auftretender Intensitätsänderungen dieser Schultern ist somit nicht durchführbar.

Hinsichtlich der thermischen Stabilität beim Evakuieren werden Unterschiede zu den Kupfercarbonylen festgestellt (Abb. 7.7.b-e). Bei Raumtemperatur erscheinen die bimetalischen Carbonyle etwas stabiler als $\text{Cu}^1+(\text{CO})$. Dies führt dazu, daß die mittelfrequente Schulter ein separates Maximum um 2160 cm^{-1} ausbildet. Ab 373 K lassen sich dagegen keine bimetalischen Carbonylcluster mehr nachweisen, während noch geringe Mengen an $\text{Cu}^0(\text{CO})$ ($\nu_{\text{CO}} = 2112\text{ cm}^{-1}$) und möglicherweise an $\text{Cu}^1+(\text{CO})$ ($\nu_{\text{CO}} = 2135\text{ cm}^{-1}$) existent sind (Abb. 7.7.e).

Eine Zerstörung der bimetalischen Cluster im Vakuum wird jedoch selbst bei 673 K ausgeschlossen, da sich nach einer erneuten CO-Behandlung nahezu identische Bandenstrukturen ausbilden.

Oberhalb von 473 K können im Vakuum nur noch Osmiumcarbonyle in den IR-Spektren nachgewiesen werden, die sich in ihrem Desorptionsverhalten kaum von denen der monometallischen Osmiumkatalysatoren unterscheiden.

Aussagen über die Bildung Carbonat- bzw. carbonatähnlicher Spezies lassen sich nur sehr schwer treffen. Die Messungen sind nicht reproduzierbar und die Banden im Untergrund nur sehr undeutlich zu erkennen. In einigen Fällen lassen sich nach der CO-Behandlung Formiat, Bicarbonat und Carbonatbanden nachweisen. Tritt Carbonat bzw. Bicarbonat auf, so werden sie im Vakuum unterhalb von 473 K zersetzt.

Die Zersetzung von Formiat erfolgt dagegen nur in Gegenwart von Wasserstoff bei Temperaturen von 673 K.

Genauere Angaben über die Stabilität der bimetallischen Zentren liefern die Untersuchungen mit Sauerstoff. Während nach einer milden Oxidation bei 300 K keine Änderung des Adsorptionsverhaltens auftritt (Abb. 7.8.b), erhält man nach einer Sauerstoffbehandlung bei 473 K einen völlig veränderten Spektrungsverlauf bei höheren Adsorptionstemperaturen.

Die CO-Adsorption bei 473 K liefert ein Dreibandenspektrum mit intensiven, scharf ausgeprägten Maxima um 2130 cm^{-1} , 2045 cm^{-1} und 1975 cm^{-1} , mit Schultern bei 2170 cm^{-1} und 2015 cm^{-1} (Abb. 7.8.d). Nach einer 10-minütigen Desorption bei 473 K wird ein starker Intensitätsrückgang der 2130 cm^{-1} Bande sowie das Verschwinden der hochfrequenten Schulter beobachtet. Die beiden restlichen Banden werden, abgesehen von einer Verschiebung der niederfrequenten Schulter von 2015 cm^{-1} nach 2020 cm^{-1} nicht beeinflusst (Abb. 7.8.d-e).

Nahezu die gleichen Beobachtungen werden bei der Koadsorption von CO und O₂ gemacht. Bis 423 K werden noch die Schultern um 2155 cm^{-1} und 2145 cm^{-1} (andeutungsweise) sowie 2112 cm^{-1} registriert. Ab 573 K tritt ausschließlich das vorher erwähnte Dreibandenspektrum auf (Abb. 7.10.a-e). Nach einer erneuten Reduktion bei 673 K können mit CO wieder die ursprünglichen Carbonylspektren aufgezeichnet werden.

Aus diesen Messungen folgt, daß bei Temperaturen um 473 K eine Zerstörung der bimetallicischen Cluster eintritt. Diese Zersetzung führt zu monometallicischen Cu^{1+} - und Os^{2+} -Ionen, die sich über ihre Carbonylverbindungen nachweisen lassen.

($\text{Cu}^{1+}(\text{CO})$: $\nu_{\text{CO}} = 2130 \text{ cm}^{-1}$; $\text{Os}^{2+}(\text{CO})_2$: $\nu_{\text{CO}} = 2045 \text{ cm}^{-1}$ und 1975 cm^{-1} ; $\text{Os}^{2+}(\text{CO})_3$: $\nu_{\text{CO}} = 2020 \text{ cm}^{-1}$ und 2130 cm^{-1}).

Wegen der relativ starken Intensitäten muß parallel dazu eine Segregation der Teilchen stattfinden.

Mit Wasserstoff läßt sich dieser Vorgang bei 673 K wieder umkehren. Vermutlich ist die Mobilität der Kupferatome bei diesen Temperaturen so groß, daß sie auf die Oberfläche der metallischen Osmiumeinheiten wandern können.

TPR-Untersuchungen des Systems RuCu/SiO_2 von Damiani et al. /206/ bzw. Bond und Xu Yide /220/ bestätigen diese Ergebnisse. Unabhängig voneinander berichten beide über eine Segregation der bimetallicischen Cluster nach einer Oxidation bei 623 K. Nach den Aussagen von Bond und Xu führt eine milde Reduktion bei 433 K im Anschluß an eine Oxidation zu getrennt vorliegenden Ru^0 und Cu^0 Kristalliten. Bei höheren Reduktionstemperaturen ($T = 623 \text{ K}$) registrieren sie erneut eine verstärkte Wechselwirkung zwischen beiden Metallen.

Die Unterscheidung zwischen den monometallicischen und den bimetallicischen Clustern wird von Bond aufgrund der Aktivität bei der n-Butanhydrogenolyse getroffen. Ebenso wie bei der Äthanhydrogenolyse sinkt die Aktivität mit zunehmendem Kupfergehalt der bimetallicischen Katalysatoren stark ab. Liegt das Kupfer dagegen, getrennt vom Ruthenium in separaten Einheiten vor, so ist der Einfluß wesentlich geringer.

Eine gewisse Schwierigkeit bereitet die Interpretation der hochfrequenten Schulter um 2175 cm^{-1} . Die Tieftemperatur-IR-Messungen von Liu /125/ am System Cu/SiO_2 zeigen bei Tempera-

turen unterhalb von 200 K eine Bande um 2190 cm^{-1} , die linear an Cu^{2+} gebundenem CO zugeordnet wird. Mit steigender Temperatur findet unter dem Einfluß des CO eine Reduktion zu Cu^{1+} statt.

Wie bereits in Abschnitt 5.3.2.1. dargelegt wurde, kann eine derartige Bande an 1 CuAl wegen des, bei tiefen Temperaturen am Al_2O_3 -Träger chemisorbierten CO nicht nachgewiesen werden, da dieses, abhängig von der Temperatur eine Bande im Bereich zwischen 2205 cm^{-1} und 2185 cm^{-1} aufweist.

Dagegen berichten London und Bell /105/, sowie Gardner und Petrucci /129/ an Al_2O_3 geträgerten Proben, über das Auftreten eines schwachen Peaks um 2175 cm^{-1} bzw. 2173 cm^{-1} , der oberhalb von 300 K noch im IR-Spektrum sichtbar ist. Von diesen Autoren wird ebenfalls eine Adsorption von CO an CuO angenommen.

Nachdem das Erscheinen der Schulter um 2175 cm^{-1} bei OsCuAl mit dem Auftreten der bimetallischen Cluster zusammenfällt, wurde anfänglich eine Wechselwirkung zwischen Os^0 und Cu^{2+} angenommen, die durch Elektronentransfer zur Stabilisierung des zweiwertigen Kupfers beiträgt. Diese Vermutung wird aber durch die Experimente mit Sauerstoff nicht bestätigt.

In Gegenwart von Sauerstoff, der bei 473 K zur Zerstörung der bimetallischen Cluster, bei gleichzeitiger Oxidation des Os^0 zu Os^{2+} führt, wird diese Schulter in unvermindertem Umfang sogar bei 573 K noch registriert (Abb. 7.8. und 7.10.). Ein Abbau der Bande wird erst im Vakuum zwischen 373 K und 473 K beobachtet (Abb. 7.7.c.d.).

Ob es sich im vorliegenden Fall um zweiwertiges Kupfer oder ein anderes kationisches Zentrum handelt, ist durch zukünftige Experimente zu klären.

7. 3. 3. Diskussion der TDS-Ergebnisse

Das wichtigste Ergebnis der vorliegenden TDS-Untersuchungen resultiert darin, daß nach der isothermen CO-Adsorption in strömendem Wasserstoff keine Methanbildung zu beobachten ist. Diese Aussage gilt für alle gewählten Adsorptionstemperaturen (300 K, 373 K und 473 K) sowie den Temperaturbereich zwischen 300 K und 773 K. Die katalytische Aktivität bezüglich der Umwandlung von adsorbiertem CO in CH_4 , die bei den monometallischen Osmiumproben gegeben ist, wird in den bimetallischen Proben vollständig unterbunden.

Von vielen Autoren /25-27,29-30,202-205,216,220/ wird in Verbindung mit den bimetallischen Katalysatoren von einer drastischen Abnahme der Hydrogenolyseaktivität mit zunehmendem Kupfergehalt berichtet. Nach Sinfelt verringert sich die Aktivität bei der Äthanhydrogenolyse um 3 Zehnerpotenzen, wenn das Atomverhältnis zwischen Osmium und Kupfer, mit SiO_2 als Träger, 1 beträgt /25,26/.

Parallel dazu durchgeführte Chemisorptionsmessungen zeigen in den meisten Fällen eine deutliche Abnahme von stark gebundenem CO und H_2 . Das Verhältnis von H/Os bzw. CO/Os sinkt nach Sinfelt /25,26/ von ca. 1,2 bzw. 1,0, bei der reinen Osmiumprobe (SiO_2 -Träger), auf Werte unter 0,4 bei einem Atomverhältnis von 1 : 1 zwischen Osmium und Kupfer. Unter gleichen Bedingungen geht das Verhältnis von H/Ru bzw. CO/Ru an Ru-Cu/SiO_2 Proben von 0,5 auf ca. 0,25 zurück.

Aus den detaillierten Untersuchungen von Christmann et al. /202-204,216/ an Ruthenium-Einkristallen mit aufgedampften Kupferfilmen geht hervor, daß an der Bindung der CO bzw. H_2 Moleküle mehrere Rutheniumatome beteiligt sind. Ihren Angaben zufolge werden zwischen 3 und 6 Atome für die Bindung von CO und mehr als 5 Atome zur Bindung von H_2 benötigt.

Ähnliche Werte werden auch von Schwank et al. /205/ über das System Ru-Cu/SiO₂ berichtet.

Infolge der Anreicherung des Kupfers auf der Oberfläche des Osmiums kommt es zu einer Blockierung der Adsorptionszentren für CO und H₂. Insgesamt gesehen scheint der Einfluß des Kupfers auf die H₂ Adsorption größer zu sein als auf die des CO. Unter dieser Voraussetzung ist es verständlich, daß eine bei 673 K reduzierte Probe im IR-Spektrum noch Banden von Osmiumcarbonylen (hauptsächlich von Os⁰, mit geringen Anteilen an Os²⁺; siehe Abschnitt 7.2.2.5.) aufweisen, obwohl im Verlauf der temperaturprogrammierten Reduktion in strömendem Wasserstoff keine Methanbildung erkennbar ist.

Neben der fehlenden Methanbildung wird auch ein verändertes Verhalten nach der isothermen CO-Adsorption in Bezug auf die CO₂ Bildung registriert. Um einen Überblick über die Meßdaten zu gewinnen, sind in der Tabelle 7.2. die CO₂-Maxima der verschiedenen Messungen zusammengefaßt. Gleichzeitig sind zu Vergleichszwecken die entsprechenden Werte der monometallischen Proben und des Trägers in der Tabelle aufgelistet.

Wie bei den monometallischen Osmiumproben lassen sich die Temperaturmaxima in den TPD-Spektren praktisch in drei Bereiche einteilen, wobei sich mit OsCuAl im dritten Bereich kein CO₂ nachweisen läßt. Nachdem in Abschnitt 6.3.3.1. bereits eine ausführliche Diskussion dieser Bereiche erfolgt ist und die Werte mit denen der Osmiumproben in guter Übereinstimmung stehen, soll hier nur eine kurze Zusammenfassung gegeben werden.

Die Zersetzung von Bicarbonat ist die Ursache für das erste Maximum. Wie bei 1 OsAl bzw. 5 OsAl steigen die Temperaturmaxima mit der Erhöhung der Adsorptionstemperatur von 300 K auf 373 K an. Die Kupferprobe zeigt dagegen keine derartige

Tabelle 7. 2. TDS-Ergebnisse nach der isothermen CO-Adsorption

Adsorptions- temperatur (K)			300	373	473
TPD					
CO ₂ Maximum (K)					

γ-Al ₂ O ₃			575	579-623	571
1 CuAl	478			473	565-580
1 OsAl	398-423	563		483 593 673	563 673
5 OsAl	405	520 658		500 640	623
OsCuAl	411	540		455 535	565
TPR					
CO ₂ Maximum (K)					

γ-Al ₂ O ₃			553	553	569
1 CuAl	458-468			468	
1 OsAl	450			463	kein CO ₂
5 OsAl	403			440	475
OsCuAl	425	550		470 545	560

Abhängigkeit.

Das zweite CO_2 -Maximum stammt, wie die Vergleichsmessungen mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bestätigen, vom Träger selbst und ist von der Adsorptionstemperatur relativ unabhängig.

Der dritte CO_2 -Peak, für dessen Erscheinen mehrere Ursachen, wie die "Wasser-Gas"-Reaktion, die Disproportionierung von CO oder die dissoziative Bindung von CO, mit anschließender Oxidation, in Frage kommen, fehlt bei OsCuAl vollständig.

Ein deutlicher Unterschied zu den Osmiumproben besteht bei der temperaturprogrammierten Reduktion. Während bei den monometallischen Osmiumproben nur mehr ein CO_2 -Peak um 450 K erscheint, können an der bimetallicischen OsCuAl-Probe zwei Maxima registriert werden, wobei nur geringfügige Abweichungen von den TPD-Werten auftreten. Bei den monometallischen Osmiumproben steht das Fehlen der CO_2 -Entwicklung bei höheren Temperaturen in einem direkten Zusammenhang mit dem Auftreten von CH_4 . Wie in Abschnitt 6.3.3.2. dargelegt wurde, läßt sich ein Teil der CH_4 Bildung über die Zersetzung von Formiat und/oder die katalytische Hydrierung des Formiats erklären. Das Auftreten eines zweiten CO_2 -Maximums während der TPR zeigt, daß der Wasserstoff beim bimetallicischen OsCuAl Katalysator nicht mehr in der Lage ist, Formiat in CH_4 umzuwandeln. Diese Tatsache wird als ein zusätzlicher Beleg dafür gewertet, daß neben der Abnahme der Adsorptionsplätze für CO, infolge des Kupfergehaltes, vor allem die verringerte Adsorption von H_2 eine wichtige Rolle bei der Unterdrückung der CO Hydrierung spielt. In diesem Zusammenhang ist es auch vollkommen verständlich, wenn nach der isothermen CO_2 -Adsorption, im Gegensatz zu den reinen Osmiumproben, während der TPR kein CH_4 nachgewiesen werden kann.

7. 4. Zusammenfassung

- 1.) Die Konstitution der bimetalischen Os-Cu-Katalysatoren hängt in entscheidendem Umfang von der Vorbehandlung ab.
 - Bei den ausschließlich thermisch vorbehandelten Proben läßt sich unabhängig von der Vorbehandlungstemperatur ab 373 K mit CO nur Cu^{1+} ($\nu_{\text{CO}} = 2130 \text{ cm}^{-1}$) nachweisen.
 - Unter reduktiven Bedingungen (strömender Wasserstoff) werden bis 473 K keine Unterschiede zu den thermisch vorbehandelten Proben festgestellt.
 - Ab einer Reduktionstemperatur von 573 K tritt neben Cu^{1+} auch das Dicarbonyl des zweiwertigen Osmiums auf ($\nu_{\text{CO}} = 2025 \text{ cm}^{-1}$ und 1955 cm^{-1}).
 - Nach der Reduktion bei 673 K entstehen neben monometallischem Kupfer ($\nu_{\text{CO}} = 2110 \text{ cm}^{-1}$) und Osmium ($\nu_{\text{CO}} = 2040 \text{ cm}^{-1}$) erstmals bimetalische Zentren, die sich in Form zweier Carbonylbanden um 2155 cm^{-1} und 2145 cm^{-1} nachweisen lassen. Ob das Maximum bei 2175 cm^{-1} ebenfalls auf bimetalische Zentren zurückgeführt werden kann, ist ungewiß.
 - Ab 773 K können keine Osmiumcarbonylbanden mehr registriert werden. Die Mobilität der Kupferatome bei dieser Temperatur ist so groß, daß sie die Oberfläche des metallischen Osmiums bedecken und eine Adsorption von CO verhindern.
- 2.) Bei den bimetalischen Zentren handelt es sich entweder um isolierte Os-Cu Einheiten oder um eine Wechselwirkung von Kupfer mit Osmium, wobei sich ersteres auf der Oberfläche von metallischen Osmiumkristalliten befindet.
- 3.) Mit Sauerstoff werden die bimetalischen Zentren oberhalb

von 423 K zerstört und man erhält ausschließlich einwertiges Kupfer sowie zweiwertiges Osmium. Durch eine erneute Reduktion mit Wasserstoff bei 673 K läßt sich dieser Vorgang wieder umkehren.

- 4.) Im Temperaturbereich zwischen 80 K und 573 K wird keine dissoziative CO_2 -Adsorption beobachtet.
- 5.) Die Fähigkeit, adsorbiertes CO mit Hilfe von Wasserstoff in Methan umzuwandeln, ist bei der bimetallischen Probe nicht mehr vorhanden. Neben der Verringerung der CO-Adsorption spielt ebenfalls die Abnahme der H_2 -Adsorption durch das Kupfer eine wichtige Rolle.
- 6.) Die temperaturprogrammierte Reduktion einer mit CO_2 vorbehandelten Proben führt ebenfalls zu keiner Methanentwicklung.

8. Zusammenstellung der wichtigsten Ergebnisse

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, mit Hilfe der IR-Spektroskopie und der thermischen Desorptionsspektroskopie eine Beschreibung von konventionell präparierten Osmiumkatalysatoren, sowie bimetallischen Os-Cu-Katalysatoren zu erhalten. Aus diesem Grund wurde auch das Trägermaterial ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) und eine monometallische Kupferprobe (1 CuAl) untersucht. Die IR-Messungen konnten mit einer neu konstruierten Meßzelle auf einen Temperaturbereich von RT bis auf 80 K ausgedehnt werden.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

- 1.) Auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ werden in CO-Atmosphäre, abhängig von der Vorbehandlungstemperatur drei Carbonylbanden beobachtet.
 - Die Bande um 2160 cm^{-1} stammt von physisorbiertem CO, das vermutlich in Wechselwirkung mit den OH-Gruppen der Trägeroberfläche steht. Die Position ist druck- und temperaturabhängig und erscheint in den IR-Spektren unterhalb von ca. 160 K.
 - Die zweite Bande wird durch chemisorbiertes CO verursacht und läßt sich erst nach einer thermischen Vorbehandlung des Trägers bei 673 K nachweisen. Die Bandenlage ist temperatur- und druckabhängig und liegt bei 80 K um 2185 cm^{-1} . Beim Erwärmen auf 300 K oder durch Evakuieren tritt eine Verschiebung nach 2205 cm^{-1} ein. Bei Raumtemperatur ist chemisorbiertes CO nur bei einem Druck von 10 Torr CO nachweisbar.
 - Vorbehandlungstemperaturen von 773 K führen zur Bildung einer weiteren Bande um 2230 cm^{-1} . Diese kann durch Desorption bei 80 K nicht entfernt werden.

- 2.) Eine Umwandlung von adsorbiertem CO in CH₄ während der temperaturprogrammierten Reduktion mit Wasserstoff wird nicht beobachtet.

1 CuAl

- 1.) Reduktionstemperaturen von 773 K reichen nicht aus, die Kupferionen vollständig in metallisches Kupfer zu überführen. Im IR-Spektrum werden Carbonylbanden von Cu⁰(CO) ($\nu_{\text{CO}} = 2110 \text{ cm}^{-1}$) und Cu¹+(CO) ($\nu_{\text{CO}} = 2130 \text{ cm}^{-1}$) registriert.
- 2.) Zweiwertiges Kupfer kann, falls vorhanden, wegen der intensiven Bande des vom $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ chemisorbierten CO ($2205 \text{ cm}^{-1} - 2185 \text{ cm}^{-1}$) bei tiefen Temperaturen nicht nachgewiesen werden. Als mögliche Bandenposition wird ein Bereich um 2190 cm^{-1} vermutet.
- 3.) Die ausschließlich thermische Zersetzung einer unbehandelten Probe führt ebenfalls zur Bildung von null- und einwertigem Kupfer.
- 4.) CO besitzt gegenüber H₂, bei gleichen Temperaturen eine stärkere reduzierende Wirkung.
- 5.) Auf einer mit CO vorbelegten, reduzierten Probe tritt mit Wasserstoff bis 773 K keine Methanbildung auf.

1 OsAl und 5 OsAl

- 1.) Reduktionstemperaturen oberhalb von 673 K führen zum Auftreten von metallischem Osmium. Die Schwingungsfrequenz des Monocarbonyls liegt um 2040 cm^{-1} .

- 2.) Bei Raumtemperatur wird in Gegenwart von CO ein Teil des Os^0 zu Os^{2+} oxidiert. Dabei entsteht sowohl Di- als auch Tricarbonyl.
- 3.) Ab 373 K wird in Gegenwart von CO die Bande eines Monocarbonyls von partiell oxidiertem Osmium um 2075 cm^{-1} registriert.
- 4.) Oberhalb von 573 K tritt eine Aggregation und/oder eine Reaktion des Osmiums mit dem Träger auf.
- 5.) Bei Temperaturen über 300 K wird auch eine Dissoziation von CO Molekülen angenommen.
- 6.) Der entstehende adsorbierte Kohlenstoff kann mit Wasserstoff bei Temperaturen zwischen 473 K und 573 K in CH_4 umgewandelt werden.
- 7.) Neben dem adsorbierten Kohlenstoff ist die Bildung von CH_4 auch über Formiat als Zwischenstufe möglich. Im Gegensatz zu 1 OsAl, verläuft die Methanisierung an 5 OsAl nicht über Formiat.
- 8.) Die Adsorption von CO_2 ist nicht dissoziativ. Trotzdem wird nach der CO_2 -Adsorption während der Reduktion CH_4 beobachtet. Diese Reaktion verläuft vermutlich über Formiat bzw. eine Reduktion von Formiat zu CO ab.

OsCuAl

- 1.) Ab einer Reduktionstemperatur von 673 K können auf der Katalysatoroberfläche bimetallische Zentren anhand ihrer Carbonylbanden um 2155 cm^{-1} und 2145 cm^{-1} (möglicherwei-

se auch 2175 cm^{-1} nachgewiesen werden. Die zunehmende Bedeckung der Osmiumoberfläche mit Kupfer ist daran zu erkennen, daß nach der Reduktion bei 773 K keine Osmiumcarbonylbanden im IR-Spektrum erscheinen.

Neben den bimetalischen Zentren existieren bei Reduktionstemperaturen unterhalb von 673 K und ab 773 K nur noch die Monocarbonyle von $\text{Cu}^{\text{I}+}$ ($\text{CO} = 2130\text{ cm}^{-1}$) und Cu^0 ($\text{CO} = 2110\text{ cm}^{-1}$). Nach der Reduktion bei 673 K läßt sich zusätzlich $\text{Os}^0(\text{CO})$ ($\text{CO} = 2040\text{ cm}^{-1}$) und in geringen Mengen $\text{Os}^{2+}(\text{CO})_2$ nachweisen.

- 2.) Mit Sauerstoff findet eine Zerstörung der bimetalischen Zentren statt. Auf der Trägeroberfläche verbleiben $\text{Cu}^{\text{I}+}$ und Os^{2+} . Durch eine erneute Reduktion bei 673 K mit H_2 werden wieder die bimetalischen Zentren beobachtet.
- 3.) Eine dissoziative CO_2 -Adsorption findet nicht statt.
- 4.) Infolge des Kupferanteils kann adsorbiertes CO mit H_2 nicht in CH_4 umgewandelt werden. Als Ursache kommt neben der verminderten CO -Adsorption hauptsächlich die verringerte H_2 -Adsorption in Frage. Das gleiche gilt auch für eine mit CO_2 vorbehandelte Probe.

Literaturverzeichnis

- /1/ G.C. Bond, "Catalysis by Metal", Academic Press, London, New York (1962).
- /2/ G.C.A. Schuit und L.L. van Reijen, Adv. Catal., 10, 242 (1958):
- /3/ G.C. Bond, Trans. Farad. Soc., 52, 1235 (1956).
- /4/ A.A. Balandin, Adv. Catal., 10, 96 (1958).
- /5/ T.J. Gray, N.G. Masse und H.G. Oswin, Proc. 2nd Internat. Congr. Catal., Paris, Technip, 2, 1697 (1961).
- /6/ J.K. Dixon und J.E. Longfield, in "Catalysis" ed. P.H. Emmett, Reinhold, New York (1960), 7 183.
- /7/ G.K. Boreskov, in "Catalysis-Science and Technology", ed. by J.R. Anderson und M. Boudart, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York (1982), Vol.3, 1.
- /8/ H. Heinemann, in "Catalysis-Science and Technology", ed. J.R. Anderson und M. Boudart, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York (1981), Vol.1, 1.
- /9/ M.A. Vannice, J. Catal., 37, 449 (1975).
- /10/ M.A. Vannice, J. Catal., 37, 462 (1975).
- /11/ D.L. King, J. Catal., 51, 386 (1978).
- /12/ M.E. Dry, in "Catalysis-Science and Technology", ed. J.R. Anderson und M. Boudart, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York (1981), Vol.1, 160.
- /13/ W.M.H. Sachtler, Cat. Rev. Sci. Eng., 14, 193 (1976).
- /14/ M.A. Vannice, Cat. Rev. Sci. Eng., 14, 153 (1976).
- /15/ V. Ponec, Cat. Rev. Sci. Eng., 11, 41 (1975).
- /16/ J.H. Sinfelt, Cat. Rev. Sci. Eng., 9, 147 (1974).
- /17/ W.K. Hall und P.H. Emmett, J. Phys. Chem., 63, 1102 (1959).
- /18/ W.K. Hall und P.H. Emmett, J. Phys. Chem., 62, 816 (1958).

- /19/ P. van der Plank und W.M.H. Sachtler, J. Catal., 12, 35 (1968).
- /20/ J.H. Sinfelt, J.L. Carter und D.J.C. Yates, J. Catal., 24, 283 (1972).
- /21/ I.W. Bussi, F. Garbassi, G. Vlaic, A. Marzi, G.R. Tauszik, G. Cocco, S. Galvagno und G. Parravano, J. Catal., 64, 405 (1980).
- /22/ S. Galvagno, J. Schwank und G. Parravano, J. Catal., 61, 223 (1980).
- /23/ J. Schwank, G. Parravano und H.L. Gruber, J. Catal., 61, 19 (1980).
- /24/ H. Sixta, Dissertation Universität Innsbruck, 1981
- /25/ J.H. Sinfelt, J. Catal., 29, 308 (1973).
- /26/ J.H. Sinfelt, Accounts Chem. Res. 10, 15 (1977).
- /27/ J.H. Sinfelt, Y.L. Lam, J.A. Cusumano und A.E. Barnett, J. Catal., 42, 227 (1976).
- /28/ J.H. Sinfelt, G.H. Via, F.W. Lytle und R.B. Greegor, J. Chem. Phys., 75, 5527 (1981).
- /29/ E.B. Prestridge, G.H. Via und J.H. Sinfelt, J. Catal., 50, 115 (1977).
- /30/ J.H. Sinfelt und G.H. Via, J. Catal., 56, 1 (1979).
- /31/ F.W. Lytle, R.B. Greegor, G.H. Via und J.H. Sinfelt, Symposium on Chemical Physics of Catalysis, Am. Chem. Soc., Atlanta Meeting 1981, S.400.
- /32/ G.C. Bond und B.D. Turnham, J. Catal., 45, 128 (1976).
- /33/ M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys", Mc Graw Hill New York (1958).
- /34/ H. Knözinger, Acta Cient. Venezolana, 24, 76 (1973).
- /35/ H. Knözinger, H. Stolz, H. Bühl, G. Clement und W. Meye, Chem. Ing. Techn., 42, 548 (1970).
- /36/ B. Stübner, Dissertation Universität München (1978).
- /37/ E. Beckmann und R. Rass, Cryogenics, 11, (1971).
- /38/ G. Ghiotti, E. Garrone, C. Morterra und F. Boccuzzi,

- J. Phys. Chem., 83, 2863 (1979).
- /39/ J.T. Yates, jun, M. Duncan, und R. Vaughan, J. Phys. Chem., 71, 3908 (1979).
- /40/ Y. Kozirovsky und M. Folman, Trans. Farad. Soc. I, 62, 807 (1966).
- /41/ H. Volkmann, Handbuch der IR-Spektroskopie, Verlag Chemie 1970.
- /42/ T.B. Beebe, P. Gelin und Y.T. Yates, jun., Surf. Sci., 148, 526 (1984).
- /43/ D. Hunoch und M. Folman, J.C.S. Farad. I, 75, 1788 (1979)
- /44/ J.L. Falconer und J.A. Schwarz, Cat. Rev., 25, 141 (1983).
- /45/ R.J. Cvetanovic und Y. Amenomiya, Adv. Catal., 17, 103 (1967).
- /46/ N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones und B.D. McNicol, Cat. Rev., 24, 233 (1982).
- /47/ W. Schubart, Dissertation Universität München, 1981.
- /48/ R. Hierl, Dissertation Universität München, 1986.
- /49/ A. Cornu und R. Massot, Compil. of MS-Data, Heyden, (1975).
- /50/ E. Stenhagen und S. Abrahamsson, Atlas of MS-Data, Intersci. Publ. (1969).
- /51/ H.P. Urbach, Dissertation Universität München, 1979
- /52/ B.C. Lippens und J.H. de Boer, Acta Cryst., 17, 1312 (1964).
- /53/ H. Knözinger und P. Ratnasamy, Catal. Rev.-Sci. Eng., 17, 31 (1978).
- /54/ H. Knözinger in "Catalysis by Acids and Bases", ed. B. Imelik, C. Naccache, G. Coudurier, Y. Ben Taarit, und J.C. Vondrine, Verlag Elsevier, 1985 Vol. 20, S.111.
- /55/ G.A. Parks, Chem. Rev., 65, 177 (1978).

- /56/ G. Della Gatta, B. Fubini, G. Ghiotti, und C. Morterra, J. Catal., 43, 90 (1976).
- /57/ Y. Morikawa und Y. Amenomiya, J. Catal., 54, 281 (1978).
- /58/ L. Little und C.H. Amberg, Can. J. Chem., 40, 1997 (1962).
- /59/ N.D. Parkyns, J. Am. Chem. Soc. A, 1910 (1967).
- /60/ J.B. Peri, J. Phys. Chem., 72, 2917 (1968).
- /61/ G.E. Ewing, J. Chem. Phys., 37, 2250 (1962).
- /62/ G. Busca und V. Lorenzelli, Mat. Chem. 7, 89 (1982).
- /63/ H.P. Wang und J.T. Yates, jr., J. Catal., 89, 79 (1984).
- /64/ M. Primet, J. Chem. Soc. Farad. Trans. I, 74, 2570 (1978).
- /65/ H.F.J. Van't Blik, J.B.A.D. Van Zon, T. Huizinga, J.C. Vis, D.C. Koningsberger und R. Prins, J. Phys. Chem., 87, 2264 (1983).
- /66/ H.F.J. Van't Blik, Dissertation TH Eindhoven, (1984).
- /67/ A.C. Yang und C.W. Garland, J. Phys. Chem., 61, 1504 (1957).
- /68/ M.I. Zaki, G. Kunzmann, B.C. Gates und H. Knözinger, J. Phys. Chem., 91, 1486 (1987).
- /69/ M.G. Wells, N.W. Cant und R.G. Greenler, Surf. Sci., 67, 341 (1977).
- /70/ A. Erdöhelyi und F. Solymosi, J. Catal., 84, 446 (1983).
- /71/ D.J.C. Yates, L.L. Murrell, E.B. Prestridge, J. Catal., 57, 41 (1979).
- /72/ J.L. Bilhou, V. Bilhou-Bougnol, W.F. Graydon, J.M. Basset, A.K. Smith, G.M. Zanderighi und R. Ugo, J. Organomet. Chem., 153, 73 (1978).
- /73/ H. Knözinger, E.W. Thornton, und M. Wolf, J. Chem. Soc. Farad. Trans. I, 1888 (1979).
- /74/ J.K. Vis, Dissertation TH. Eindhoven, (1984).
- /75/ H.F.J. Van't Blik, J.B.A.D. Van Zon, D.C. Koningsberger

- und R. Prins, J. Molec. Catal., 25, 379 (1984).
- /76/ J.T. Yates, jr, E.D. Williams und W.H. Weinberger, Surf Sci. 91, 562 (1981).
- /77/ J.T. Yates, jr, T.M. Duncan und R.W. Vaughan, J. Chem. Phys., 71, 3908 (1979).
- /78/ H. Knözinger, G. Kunzmann und B. Tesche, unveröffentlicht.
- /79/ J.B. Peri, J. Phys. Chem. 70, 3168 (1966).
- /80/ C.L. Thomas, "Catalytic Processes and Proven Catalysts", Academic Press New York, (1970).
- /81/ G.P. Tchernjuk, L.J. Tcheljadin und Yu.S. Mazurenko, Neftechimia 16, 524 (1976).
- /82/ L. Hodges, "Environmental Pollution Holt, Rinehart and Winston, New York (1973).
- /83/ Ohara, T. in "The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides", ed. R.L. Klimisch und J.G. Larson, Plenum Press, New York London (1975), S. 191.
- /84/ A. Martinez, J.F. Jimenez und J. Blanco, Proc. Vth. Iberoam. Symp. Catalysis, Lisbon (1976), ed. M.F. Portela und C.M. Palido, Vol. 2 (1979), S. 126, 130.
- /85/ R.M. Friedman, J.J. Freeman und F.W. Lytle, J. Catal., 55, 10 (1978).
- /86/ P.A. Berger und J.F. Roth, J.Phys.Chem., 71, 4307 (1967).
- /87/ A. Wolberg und J.F. Roth, J. Catal., 15, 250 (1969).
- /88/ R. Th. Deen, P.I. Scheltus und G.J. Devries, J. Catal. 41, 218 (1976).
- /89/ H. Lumbeck und J. Voittländer, J. Catal., 13, 117 (1969).
- /90/ G. Ertl, R. Hierl, H. Knözinger, N. Thiele und H. P. Urbach, Appl. Surface Sci., 5, 49 (1980).
- /91/ M. Barber, P.K. Sharpe und J.C. Vickerman, J. Catal., 41, 240 (1976).
- /92/ M. Shelef, M.A.Z. Wheeler und H.C. Yao, Surf. Sci., 47, 697 (1975).

- /93/ H.S. Ghandi und M. Shelef, J. Catal., 28, (1973) 1.
- /94/ R. Hierl, H. Knözinger und H.P. Urbach, J. Catal., 69, 475 (1981).
- /95/ J. Pritchard, T. Catterick und R.K. Gupta, Surf. Sci., 53, 1 (1975).
- /96/ H.G. Tomkins und R. Greenler, Surf. Sci., 28, 194 (1971).
- /97/ A.W. Smith und J.M. Quets, J. Catal., 4, 163 (1965).
- /98/ G. Martini, V. Bassetti und M.F. Ottaviani, J. Chem. Phys., 77, 311 (1980).
- /99/ E.D. Pierron, J.A. Rashkin und J.F. Roth, J. Catal., 9, 38 (1980).
- /100/ Handbook of Chemistry und Physics 60th, Ed. (1979-80). CRC Press., Inc.
- /101/ Hollemann-Wiberg. Lehrbuch der anorg. Chem. 71-80. Aufl. (1971) S. 360, Verlag de Gruyter & Co., Berlin.
- /102/ J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke in "Schwingungsspektroskopie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York, S. 108 (1982).
- /103/ N.D. Parkyns, Proc. 5th Intern. Congr. Catal. Palm Beach (1972) North Holland, Publ. Comp. 1973 S. 255.
- /104/ G. Busca und V. Lorenzelli, J. Catal., 72, 303 (1981).
- /105/ J. W. London und A. T. Bell, J. Catal., 31, 32 (1973).
- /106/ M.L.D. Iow und R.P. Yang, J. Catal., 34, 479 (1974).
- /107/ B.O. Field und C.J. Hardy, Quart. Rev., Chem. Soc., 18, 361 (1964).
- /108/ B.O. Field und C.J. Hardy, J. Chem. Soc., (1964) 4428.
- /109/ B.R. Strohmeier, D.E. Leyden, R.S. Field und D.M. Hercules, J. Catal., 94, 514 (1985).
- /110/ M. LoJacono, A. Cimino und M. Inversi, J. Catal., 76, 320 (1982).
- /111/ K.D. de Jong, J.W. Geus und J. Joziassé, J. Catal., 65, 437 (1980).

- /112/ H.C. Chen, G.C. Gillies und R.B. Anderson, J. Catal., 62, 367 (1980).
- /113/ Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, System N 60, Teil B, Lieferung 2, 8. Auflage, S. 35
- /114/ H.A. Pearce, Dh. D. Thesis, Uni of East Anglia, Norwich England (1974).
- /115/ D.A. Seanor und C.H. Amberg, J. Chem. Phys., 42, 2967 (1965).
- /116/ A.A. Davydov und A.A. Budneva, React. Kinet. Catal. Let., 25, 121 (1984).
- /117/ C.R.H. Wright und A.P. Luff, J. Chem. Soc., 33, 504 (1878).
- /118/ W. Müller, Poggendorf's Ann., 136 (1869) 51/65.
- /119/ Zitat /113/ S. 84.
- /120/ H.H. Voge und L.T. Atkins, J. Catal., 1, 171 (1962).
- /121/ N. Sheppard und T.T. Nguyen, in "Advances in IR and Raman Spectroscopy" ed. R.J.H. Clark und R.B.E. Hester, Heyden Verlag London Philadelphia Rheine 1978, Vol. 5, S. 112.
- /122/ K. Nakamoto, "IR Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley, New York (1963).
- /123/ J.J.F. Scholten, P. Mars, P.G. Menon und R. von Hardeveld, Proc. 3. Internat. Congr. on Catalysis, Amsterdam (1964), North Holland Pub. Comp. (1965), S. 881.
- /124/ M.V. Mathieu, Zitat /123/, S. 896.
- /125/ R. Liu und H. Knözinger, persönl. Mitteilung.
- /126/ K.H. Stadler, Dissertation Univers. München (1982).
- /127/ R.R. Miano und C.S. Garner, Inorg. Chem., 4, 337 (1965).
- /128/ W.P. Griffith, The Chemistry of the Rarer Platinum Metals, Interscience Publ., Wiley and Sons, (1967).
- /129/ R.A. Gardner und R.H. Petrucci, J. Amer. Chem. Soc., 82, 5051 (1960).

- /130/ M. Deebe, J.P. Scott, R. Barth und B.C. Gates, J. Catal., 71, 373 (1981) MgO.
- /131/ R. Psaro, C. Bossi und R. Ugo, J. Mol. Catal., 21, 331 (1983).
- /132/ E.T. Alizo de Delgado, Dissertation Universität München (1984).
- /133/ M. Deebe und B.C. Gates, J. Catal., 67, 303 (1981).
- /134/ G. Collier, D.J. Hunt, S.D. Jackson, R.B. Moyes, I.A. Pickering, P.B. Wells, A.F. Simpson und R. Whyman, J. Catal., 80, 154 (1983).
- /135/ D.J. Hunt, R.B. Moyes, P.B. Wells, S.D. Jackson und R. Whyman, Proc. 8th Intern. Congr. on Catalysis Berlin West, (1984) Vol V, Dechema, Frankfurt, (1984), S. 27.
- /136/ R. Psaro, R. Ugo, G. Zanderighi, B. Besson, A.K. Smith und J.M. Basset, J. Organometal Chem. 213 (1981).
- /137/ B. Besson, B. Moraveck, A.K. Smith, J.M. Basset, R. Psaro, A. Fusi und R. Ugo, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 569 (1980).
- /138/ A.K. Smith, B. Besson, J.M. Basset, R. Psaro, A. Fusi und R. Ugo, J. Organometal. Chem. 192, C31 (1980).
- /139/ J. Phillips und J. Dumesic, Appl. Catal., 9, 1 (1984).
- /140/ R. Barth, B.C. Gates, Y. Zhao, H. Knözinger und J. Hulse, J. Catal., 82, 147 (1983).
- /141/ L. Schwank, L.F. Allard, M. Deebe und B.C. Gates, J. Catal., 84, 27 (1983).
- /142/ H. Knözinger und Y. Zhao, J. Catal., 71, 337 (1981).
- /143/ H. Knözinger, Y. Zhao, B. Tesche, R. Barth, R. Epstein, B.C. Gates und J.P. Scott, Faraday Disc. Chem. Soc., 72, 53 (1982).
- /144/ V.A. Shvets, A.L. Tarasov, V.B. Kazansky und H. Knözinger, J. Catal., 86, 223 (1984).
- /145/ M. Wolf, J. Lieto, B.A. Matrana, D.B. Arnold, B.C. Gates und H. Knözinger, J. Catal., 89, 100 (1984).

- /146/ M. Deeba, B.J. Streusand, G.L. Schrader und B.C. Gates, J. Catal., 69, 218 (1981).
- /147/ M. Wolf, Dissertation Universität München, 1983.
- /148/ Metal Clusters in Catalysis Vol. 29, B.C. Gates, L. Guzzi und H. Knözinger, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokio (1986).
- /149/ F.B.M. Duivenvoorden, D.C. Koningsberger, Y.S. Uh und B.C. Gates, J. Am. Chem. Soc., 108, 6254 (1986).
- /150/ G. Ghiotti, F. Boccuzzi und A. Chiorino, in "Adsorption and Catalysis on Oxide Surfaces" ed. M. Che und G.C. Bond, Verlag Elsevier, Amsterdam (1985) S. 235.
- /151/ E.O. Odebunmi, Y. Zhao, H. Knözinger, B. Tesche, W.H. Manogue, B.C. Gates und J. Hulse, J. Catal., 86, 95 (1984).
- /152/ E.O. Odebunmi, B.A. Matrana, A.K. Datye, F.L. Allard, jr., J. Schwank, W.H. Manogue, A. Hayman, J.H. Onuferko, H. Knözinger und B.C. Gates, J. Catal., 95, 370 (1985).
- /153/ C.R. Guerra und J.H. Schulman, Surf. Sci., 7, 229 (1969)
- /154/ N.N. Kawtaradze und N.P. Sokolowa, Dokl. Phys. Chem., 168, 295 (1966).
- /155/ F.H. Johannsen, W. Preetz und A. Scheffler, J. Organomet. Chem., 102, 527 (1975).
- /156/ V.L. Kuznetsov, A.T. Bell und Y.I. Yermakov, J. Catal., 65, 374 (1980).
- /157/ L.A. Hales und J.R. Irving, J. Chem. Soc. A, 1932 (1967).
- /158/ S.C. Tripathi, S.C. Srivastava, R.P. Mani und A.K. Shrivastava, Inorg. Chim. Acta, 15, 249 (1975).
- /159/ M.I. Bruce, M. Cooke, M. Green und D.J. Westlake, J. Chem. Soc. A, 987 (1969).
- /160/ A.J. Deeming, B.F.B. Johnson und J. Lewis, J. Chem. Soc. A, 897 (1970).

- /161/ Handbook of Chemistry and Physics (1980) 60th. Edition
CRC-Press F 217.
- /162/ E.L. Muetterties, T.N. Rhodin, E. Band, C.F. Brucker
und W. Pretzer, Chem. Rev., 79, 91 (1979).
- /163/ L. Brewer und G.M. Rosenblatt, Adv. High. Temp. Sci.,
2, 1 (1969).
- /164/ J.A. Connor, Topics Current Chem. 71, 71 (1977).
- /165/ C.E. Housecraft, M.E. O'Neill, K. Wade und B.C. Smith,
J. Organomet. Chem., 213, 35 (1981).
- /166/ M.R. Churchill und B.G. De Boer, Inorg. Chem., 16, 878
(1977).
- /167/ R.G. Wooley in B.F.G. Johnson (Ed), Transition Metal
Clusters Wiley, London 1980 S. 193.
- /168/ M.R. Churchill und J. Wormland, J. Chem. Soc. Dalton,
2410 (1974).
- /169/ C.H.D. Clark, Nature 143, 800 (1939).
- /170/ G. Kunzmann, G. Ertl, H. Knözinger und B. Tesche, un-
veröffentlicht.
- /171/ H.C. Yao, S. Japar und M. Shelef, J. Catal., 50, 407
(1977).
- /172/ H.C. Yao, Y.F. Yu Yuo und K. Otto, J. Catal., 56, 21
(1979).
- /173/ R.G. Wooley, Plat. Metals Rev., 24, 25 (1980).
- /174/ Zitat /121/, S. 124.
- /175/ E.L. Shanahan und E.L. Muetterties, J. Phys. Chem.,
80, 1388 (1985).
- /176/ R.A. Dalla Betta und M. Shelef, J. Catal., 48, 111
(1977).
- /177/ C.S. Kellner und A.T. Bell, J. Catal., 71, 296 (1981).
- /178/ D.L. King, J. Catal., 61, 77 (1980), Amer. Chem. Soc.
Div. Pet. Chem. Prep. 23, 482 (1978).
- /179/ G.D. Weatherbee und C.H. Bartolomew, J. Catal. 87, 55
(1984).

- /180/ G.G. Low und A.T. Bell, *J. Catal.*, 57, 397 (1979).
- /181/ C.S. Kellner und A.T. Bell, *J. Catal.*, 71, 288 (1981).
- /182/ C.S. Kellner und A.T. Bell, *J. Catal.*, 70, 418 (1981).
- /183/ J.A. Rabo, A.P. Risch und M.L. Potsuma, *J. Catal.*, 53, 295 (1978).
- /184/ H. Knözinger, Y. Zhao, B.C. Gates, J.P. Scott und B. Tesche, *Proc. 3rd All-Union Conf. "Mechanism of Catalytic Reactions"*, Novosibirsk (USSR) April 1982.
- /185/ T.L. Brown, *J. Mol. Catal.*, 12, 41 (1981).
- /186/ D.F. Shriver, *ACS Symp. Ser.* 152, 1 (1981).
- /187/ J.C. Fuggle, E. Umbach, P. Feulner und D. Menzel, *Surf. Sci.*, 64, 69 (1977).
- /188/ W.D. Goodman, T.E. Madey, M. Ono und J.T. Yates, jr., *J. Catal.*, 50, 279 (1979).
- /189/ P.D. Reed, C.M. Comrie und R.M. Lambert, *Surf. Sci.* 59, 33 (1976).
- /190/ K.J. Singh und H.E. Grengu, *J. Catal.*, 47, 328 (1977).
- /191/ H.H. Nijs und P.A. Jacobs, *J. Catal.*, 66, 401 (1980).
- /192/ A. Bossi, G. Carnisio, F. Garbani, G. Bianchi, G. Petrinini und L. Zanderighi, *J. Catal.*, 65, 16 (1980).
- /193/ V. Perichon, M. Pijolat und M. Primet, *J. Mol. Catal.*, 25, 207 (1984).
- /194/ G.D. Weatherbee und C.H. Bartholomew, *J. Catal.*, 77, 460 (1982).
- /195/ Y. Amenomiya, *Appl. Spectr.* 32, 484 (1978).
- /196/ Y. Amenomiya und G. Pleizier, *J. Catal.*, 76, 345 (1982).
- /197/ Y. Amenomiya, *J. Catal.*, 57, 64 (1979).
- /198/ L.F. Wieserman und D.M. Hercules, *Appl. Spectr.*, 36, 361 (1982).
- /199/ N.D. Parkyns, *J. Phys. Chem.*, 82, 1526 (1978).
- /200/ L.H. Little, *Infrared Spectra of Adsorbed Species*, Academic Press, London-New York (1966).
- /201/ J.H. Sinfelt, G.H. Via und F.W. Lytle, *J. Chem. Phys.*,

- 72, 4832 (1980).
- /202/ K. Christmann, G. Ertl und H. Shimizu, J. Catal., 61, 397 (1980).
- /203/ H. Shimizu, K. Christmann und G. Ertl, J. Catal., 61, 412 (1981).
- /204/ J.C. Vickerman, K. Christmann und G. Ertl, J. Catal., 71, 175 (1981).
- /205/ A.G. Shastri, J. Schwank und S. Galvagno, J. Catal., 100, 446 (1986).
- /206/ D.E. Damiani, E.D.P. Millan und A.J. Rouco, J. Catal., 101, 162 (1986).
- /207/ G.L. Haller, D.E. Resasco und J. Wang, J. Catal., 84, 477 (1983).
- /208/ C.H.F. Peden und D.W. Goodman, J. Catal. 100, 520 (1986).
- /209/ A.J. Rouco, G.L. Haller, J.A. Oliver und C. Kemball, J. Catal., 84, 297 (1983).
- /210/ G.R. Tauszik, G. Cocco, S. Galvagno und G. Parravano, J. Catal., 64, 405 (1980).
- /211/ W.M.H. Sachtler und G.J.H. Dorgelo, J. Catal., 4, 654 (1965).
- /212/ R. Bouwman, L.H. Toneman und A.A. Holscher, Surf. Sci. 35, 8 (1973).
- /213/ R. Bouwman und P. Biloen, Surf. Sci. 41, 348 (1974).
- /214/ R. Bouwman und W.M.H. Sachtler, J. Catal., 19, 127 (1970).
- /215/ F.L. Williams und M. Boudart, J. Catal., 30, 438 (1973).
- /216/ K. Christmann und G. Ertl, J. Mol. Catal., 25, 31 (1984).
- /217/ A. Brown und J. Vickerman, Surf. Sci., in press.
- /218/ A.G. Shastri und J. Schwank, J. Catal., 100, 437 (1986).
- /219/ G.R. Tauszik, G. Leofanti und S. Galvagno, J. Mol. Catal., 25, 357 (1984).
- /220/ G.C. Bond und Xu Yide, J. Mol. Catal., 25, 141 (1984).

LEBENS LAUF

Zur Person:

Name: Kunzmann
Vorname: Gerald
Geburtstag: 13.04.1954
Geburtsort: Augsburg
Wohnhaft: Zenettistr. 20, 8900 Augsburg
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: verheiratet seit 12.12.1980
Kinder: Gerald Kunzmann, geb. 06.10.78
Holger Kunzmann, geb. 15.06.81

Schulbildung:

1960 - 1964 Hans-Adelhoch-Volksschule Augsburg
1964 - 1973 Jakob-Fugger-Gymnasium Augsburg

Wehrdienst:

1973 - 1974 Grundwehrdienst in Murnau

Studium:

1975 - 1981 Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
1977 Vordiplomprüfung in Chemie
1980 mündliche Diplom-Hauptprüfung
1980 - 1981 Diplomarbeit am Physikalisch-Chemischen Institut bei Prof. H. Knözinger
1981 Beginn der Doktorarbeit am Physikalisch-Chemischen Institut bei Prof. G. Ertl und Prof. H. Knözinger

Berufl. Tätigkeit:

1981 - 1985 teilbesch. wissenschaftl. Hilfskraft
1985 Beginn einer Tätigkeit als Verfahrens-entwickler bei der Firma OSRAM GmbH.

